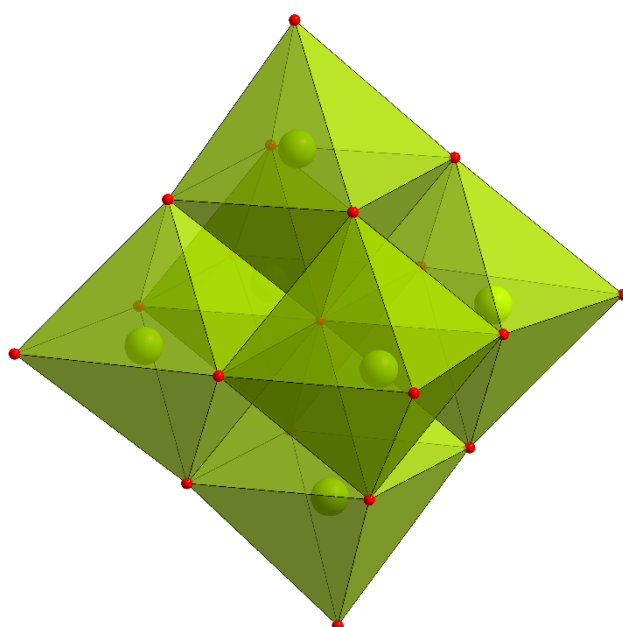


Modifizierung von Polyoxoniobaten durch Integration von Übergangsmetallkomplexen: Raumtemperatursynthesen und Charakterisierung der Reaktionsprodukte



Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von
Philipp Ralph Müscher-Polzin, geb. Polzin
Kiel, 2020

Erster Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Bensch

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Norbert Stock

Tag der mündlichen Prüfung: 11.11.2020

Die vorliegende Dissertation wurde unter Anleitung von

Prof. Dr. Wolfgang Bensch

in der Zeit von

2017 bis 2020

am Institut für Anorganische Chemie

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

angefertigt.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre, dass ich meine vorliegende Dissertation mit dem Thema: „Modifizierung von Polyoxoniobaten durch Integration von Übergangsmetallkomplexen: Raumtemperatursynthesen und Charakterisierung der Reaktionsprodukte“ selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe und dass ich alle Stellen, die ich wörtlich oder sinngemäß aus Veröffentlichungen entnommen habe, als solche kenntlich gemacht habe. Die Arbeit hat bisher in gleicher oder ähnlicher Form oder auszugsweise noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen und wurde unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft angefertigt. Ich bestätige, dass mir kein akademischer Grad entzogen wurde.

Ich versichere, dass die eingereichte schriftliche Fassung der auf dem beigefügten Medium gespeicherten Fassung entspricht.

Kiel,

Philipp Müscher-Polzin

Kurzzusammenfassung

Polyoxoniobate (PONbs) sind eine Untergruppe der Polyoxometallate (POMs), die durch Kondensations-Reaktionen von $\{\text{NbO}_6\}$ -Oktaedern Cluster-Einheiten bilden und eine bemerkenswerte Strukturvielfalt aufweisen. Die häufig hoch negativ geladenen Cluster-Anionen können durch Übergangsmetallkomplexe funktionalisiert und dadurch deren Strukturvielfalt erweitert werden.

Die Ziele dieser Arbeit waren, PONbs durch die Integration von Übergangsmetallkomplexen mit makrocyclischen Amin-Liganden zu funktionalisieren und den Einfluss der Gegenionen verschiedener Hexaniobat-Precursoren auf die Produktbildung zu untersuchen. Da PONbs überwiegend im basischen pH-Bereich gebildet werden, müssen die Übergangsmetallkomplexe unter den gegebenen Bedingungen stabil genug sein, so dass die Metall-Kationen nicht als Hydroxide ausgefällt werden. Um die Übergangsmetallkomplexe kovalent an dem PONb-Cluster anzubinden, müssen die Komplexe koordinativ nicht abgesättigt sein oder labile Liganden aufweisen, welche während der chemischen Reaktion abgespalten werden.

Diese Voraussetzungen werden von Komplexen mit dem makrocyclischen Liganden cyclam (cyclam = 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan) erfüllt und neue Hexaniobat-Verbindungen konnten bei der Verwendung von cyclam hergestellt werden. Wegen der besonders hohen Komplexstabilität wurden zunächst Lösungen des $[\text{Hg}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Komplexes und des Hexaniobates zur Reaktion gebracht und die Verbindung $\{[\text{Hg}(\text{cyclam})]_6\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}(\text{NO}_3)_4 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ konnte auf diesem Weg synthetisiert werden. Dabei handelt es sich um das erste PONb mit integrierten Hg^{2+} -Kationen und da sechs $[\text{Hg}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Komplexe über Hg-O-Bindungen am Anion angebunden sind, entsteht ein positiv geladener Cluster.

Bei der Verwendung von *in-situ* generiertem $[\text{Fe}(\text{cyclam})]^{3+}$ -Komplex und einem Hexaniobat-Salz wurde die Verbindung $\{[\text{Fe}(\text{cyclam})]_3\text{Nb}_7\text{O}_{22}\} \cdot \approx 19 \text{ H}_2\text{O}$ erhalten. In der Struktur wird der Heptaniobat-Cluster beobachtet, welcher als Intermediat bei der Umwandlung von Hexaniobaten in Decaniobate identifiziert wurde. Durch die kovalente Bindung von drei $[\text{Fe}(\text{cyclam})]^{3+}$ -Komplexen an den Cluster über Fe-O-Bindungen konnte diese Cluster-Einheit abgefangen und zum ersten Mal in isolierter Form kristallisiert und charakterisiert werden.

Bei der Reaktion von $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Komplexen konnten je nach eingesetztem Alkalimetall-Hexaniobat-Precursor verschiedene Produkte erhalten werden. Durch die Integration des Alkalimetall-Kations in die Kristallstruktur konnten die fünf isostrukturellen Hexaniobate $\text{M}[\text{Ni}(\text{cyclam})]\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ (M = Li, Na, K, Rb und Cs) synthetisiert

werden. Die $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Komplexe bilden Ketten mit den Hexaniobat-Anionen, welche dann schichtartig angeordnet sind. Zwischen den Schichten aus Clustern und Komplexen befinden sich Wassermoleküle, welche zu größeren Aggregaten über O-H...Bindungen angeordnet sind. Bei der Reaktion des Hexaniobates mit dem Lithium- und Natrium-Salz konnte die Nebenphase $\{\text{Ni}(\text{cyclam})\}_2\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ isoliert werden. Durch die unterschiedliche Assoziation von Alkalimetall-Kationen an das Hexaniobat-Anion in Lösung kann diese Verbindung nur mit dem Li- und Na-Salz hergestellt werden. Anstelle von Ketten werden zwei topologisch identische 3D-Netzwerke gebildet, welche sich gegenseitig durchdringen.

Mit $[\text{Pd}(\text{cyclam})]^{2+}$ - und $[\text{Pt}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Komplexen wurden zwei Polyoxoniobate mit den Zusammensetzungen $[\text{M}(\text{cyclam})]_{2.5}\{\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Pd}$ und Pt) erhalten. Die Cluster-Anionen sind von Komplexen und Wassermolekülen umgeben und bilden eine schichtartige Anordnung. Beide Verbindungen zeigen eine hohe Aktivität in der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung.

Bei der Verwendung von 1,10-Phenanthrolin (phen) konnte die Verbindung $\{[\text{Cu}(\text{phen})]_2[\text{Cu}(\text{phen})_2]_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ synthetisiert werden. Der Ligand phen bildet mit Cu^{2+} -Kationen stabile Komplexe, so dass Nebenreaktionen unwahrscheinlich sind. In der Struktur werden Schichten beobachtet, zwischen denen H_2O eingelagert ist. Der große Wassergehalt führt dazu, dass H_2O -Moleküle bereits unter ambienten Bedingungen abgegeben werden. Dabei werden strukturelle Änderungen beobachtet, die durch rehydratisieren der Verbindung rückgängig gemacht werden können.

Abstract

Polyoxoniobates (PONbs) are a subgroup of polyoxometalates (POMs), which form cluster moieties through condensation reactions of $\{\text{NbO}_6\}$ octahedra with an incredible structural diversity. The highly negatively charged cluster anions can be functionalized and structurally expanded by the integration of transition metal complexes.

The aim of this work was the functionalization of polyoxoniobates by integration of transition metal complexes, coordinated by macrocyclic amine ligands and the investigation of the influence of different hexaniobate precursors onto the product formation. Because PONbs are mainly formed in basic pH media, the transition metal complexes have to be stable under the given conditions, and precipitation as hydroxides must be avoided. Additionally, the complexes should not be coordinatively saturated, enabling covalent bond formation to oxygen atoms of the polyoxoniobate cluster.

These requirements are met by transition metal cations surrounded by the macrocyclic ligand cyclam (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane). The $[\text{Hg}(\text{cyclam})]^{2+}$ complex shows an extremely high complex stability and reacting this complex with the hexaniobate anion achieved crystallization of the new compound $\{[\text{Hg}(\text{cyclam})]_6\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}(\text{NO}_3)_4 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$. This compound is the first PONb with integrated Hg^{2+} cations and because six $[\text{Hg}(\text{cyclam})]^{2+}$ complexes are bonded via Hg-O bridges to the anion, the normally anionic clusters are charged positively.

By using the *in-situ* generated $[\text{Fe}(\text{cyclam})]^{3+}$ complex the new compound $\{[\text{Fe}(\text{cyclam})]_3\text{Nb}_7\text{O}_{22}\} \cdot \approx 19 \text{ H}_2\text{O}$ was obtained. In this structure the heptaniobate moiety is found, which was detected during the conversion of a decaniobate into a hexaniobate. By the covalent attachment of three $[\text{Fe}(\text{cyclam})]^{3+}$ complexes, this cluster could be captured and was crystallized for the first time as an isolated moiety.

Depending on the alkali metal hexaniobate precursor, different products could be obtained when reacting with $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ complexes. The alkali metal cation is integrated in the crystal structure and five isostructural hexaniobates $\text{M}[\text{Ni}(\text{cyclam})]\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ and Cs) were obtained. The Ni^{2+} cations of the $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ complexes have Ni-O bonds to the anion thus generating chains consisting of alternating cations and anions. The chains are arranged in layers and water molecules are located between the layers. Using the lithium or sodium salt of the hexaniobate, a byproduct could be isolated as compound $\{\text{Ni}(\text{cyclam})\}_2\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$. Caused by the different association behavior of alkali metal cations and hexaniobate anions in solution, this compound could only be crystallized with the Li or Na salt. Two 3D networks consist of interconnected cluster anions and

complexes exhibiting identical topologies, which characterize the crystal structure. Both networks interpenetrate each other without covalent bonding and crystal water molecules fill empty spaces.

When $[\text{Pd}(\text{cyclam})]^{2+}$ and $[\text{Pt}(\text{cyclam})]^{2+}$ complexes are used, two polyoxoniobates with the formula $[\text{M}(\text{cyclam})]_{2.5}\{\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Pd}$ and Pt) crystallized. The complexes containing the transition metal cations in a square planar coordination environment surround the cluster anions. Both compounds show a high activity in photocatalytical hydrogen evolution reactions.

For the synthesis of $\{[\text{Cu}(\text{phen})]_2[\text{Cu}(\text{phen})_2]_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ the aromatic ligand 1,10-phenatroline (phen) was used, which forms stable complexes with Cu^{2+} cations. The obtained compound shows a layered structure, where some included water molecules are emitted under ambient conditions, accompanied by structural changes, which are reversed upon rehydration.

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
1,2-dap	1,2-Diaminopropan
1,3-dap	1,3-Diaminopropan
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
bipy	2,2'-Bipyridin
BVS	Bond Valence Sum Analyse
CHN	Elementaranalyse
CIP	Kontaktionenpaar
Cp*	Pentamethylcyclopentadien
cyclam	1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan
cyclen	1,4,7,10-Tetraazacyclododecan
DTA	Differenzthermoanalyse
EDX	Energie dispersive Röntgenspektroskopie
en	Ethylendiamin
EPR	Elektronenspinresonanz
ESI	Elektronensprayionisation
GOF	Goodness of fit
IR	Infrarot
mg	Milligramm
mL	Milliliter
mmol	Millimol
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernspinresonanz
p-cym	<i>p</i> -Cymol
phen	1,10-Phenatrolin
POM	Polyoxometallate
PONb	Polyoxoniobate
SEM	Scanning Electron Microscopy
taci	1,3,5-Triamino-1,3,5-trideoxy- <i>cis</i> -inositol
TBA	Tetrabutylammonium
TG	Thermogravimetrie
TMA	Tetramethylammonium
trz	1,2,4-Triazol
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	12
1.1	Polyoxometallate	12
1.2	Polyoxoniobate	13
1.3	Hexaniobate	18
1.4	Heptaniobate	26
1.5	Komplexe mit makrocyclischen Amin-Liganden	29
1.6	Ziele und Motivation.....	30
2	Experimentalteil	32
2.1	Verwendete Chemikalien	32
2.2	Verwendete Charakterisierungsmethoden und Geräte.....	33
2.3	Synthesetechniken	35
3	Veröffentlichungen.....	37
3.1	Bildung eines positiv geladenen Polyoxoniobatclusters durch die kovalente Anbindung von sechs $[\text{Hg}(\text{cyclam})]^{2+}$ Komplexen	37
3.2	Abfangen des Heptaniobat-Anions $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}^{9-}$ durch Bildung kovalenter Bindungen: Synthese, Kristallstruktur und ausgewählte Eigenschaften von $\{[\text{Fe}(\text{cyclam})]_3\text{Nb}_7\text{O}_{22}\} \cdot \approx 19 \text{ H}_2\text{O}$	43
3.3	Verknüpfung von Hexaniobat-Anionen mit $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Komplexen generiert zwei sich gegenseitig durchdringende 3D-Netzwerke.....	50
4	Unveröffentlichte Ergebnisse	57
4.1	Raumtemperatursynthese, Kristallstruktur, Wassersorption, thermische und elektronische Eigenschaften von $\{[\text{Cu}(\text{phen})]_2[\text{Cu}(\text{phen})_2]_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$	57
4.2	Die Verbindungen $\text{M}[\text{Ni}(\text{cyclam})]\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ und Cs)	92
4.3	Die Verbindungen $[\text{M}(\text{cyclam})]_{2.5}\{\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Pd}$ und Pt)	99
5	Zusammenfassung und Ausblick	107
6	Anhang	110
6.1	Hintergrundinformationen zu den Publikationen.....	110
6.1.1	Zusatzinformationen zur Publikation „A hexaniobate expanded by six $[\text{Hg}(\text{cyclam})]^{2+}$ complexes via Hg-O bonds yields a positively charged polyoxoniobate cluster”	110
6.1.2	Zusatzinformationen zur Publikation „Capturing the Heptaniobate $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}^{9-}$ Anion by Covalent Bond Formation: Synthesis, Crystal Structure, and Selected Properties of $\{[\text{Fe}(\text{cyclam})]_3\text{Nb}_7\text{O}_{22}\} \cdot \approx 19 \text{ H}_2\text{O}$ ”	115
6.1.3	Zusatzinformationen zur Publikation „Hexaniobate anions connected by $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ complexes yield two interpenetrating three-dimensional networks” ...	128
6.2	Unveröffentlichte Ergebnisse	137

6.2.1	Zusatzinformationen zur Publikation „Room temperature synthesis, crystal structure, water sorption, thermal and electronic properties of $\{[\text{Cu}(\text{phen})]_2[\text{Cu}(\text{phen})_2]_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	137
6.2.2	Zusatzinformationen zu den Verbindungen $\text{M}[\text{Ni}(\text{cyclam})]\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (M = Li, Na, K, Rb und Cs).....	154
6.2.3	Zusatzinformationen zu den Verbindungen $[\text{M}(\text{cyclam})]_{2.5}\{\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (M = Pd und Pt).....	177
6.3	Lebenslauf	201
6.4	Danksagung.....	203
7	Literaturverzeichnis	206

1 Einleitung

1.1 Polyoxometallate

Zunächst wird eine Einführung in die Chemie der Polyoxometallate (POMs) gegeben, worauf eine genauere Betrachtung des Standes der Literatur im Bereich der Polyoxoniobate (PONbs) folgt, die das zentrale Thema dieser Arbeit darstellen. Polyoxoniobate gehören zu der Stoffklasse der oxidischen Materialien, die mit Hilfe selbstorganisierter Kondensationsreaktionen diskrete anionische Clustereinheiten bilden und sich damit der Gruppe der Polyoxometallate zuordnen lassen. Bei den POMs liegen hauptsächlich die Metalle der 5. und 6. Gruppe (Vanadium, Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram) im Fokus der Forschung,^[1–8] wohingegen seltener auch mit anderen Metallen Polyoxocluster gebildet werden können (z. B. Ti, Cr, Zr, Pd, Pt, Au).^[9–14] Die Metallzentren kommen in der Regel in ihren höchsten Oxidationsstufen (+V oder +VI) vor und bilden dabei $\{MO_x\}$ -Polyeder ($x = 4-7$), wobei die oktaedrische Koordinationsumgebung am häufigsten zu finden ist.^[4,8,15]

Durch das Vorliegen der Metallzentren in einer d^0 Elektronenkonfiguration ist die Ausbildung starker $d\pi$ - $p\pi$ -Wechselwirkung mit den gebundenen Sauerstoffatomen möglich. Daraus resultiert eine Verzerrung der Oktaeder, welche die Bildung einer verkürzten $M=O$ -Doppelbindung zu einem terminalen O^{2-} -Anion ermöglicht. Das Metallzentrum befindet sich nicht im Zentrum des Polyeders, sondern ist zu diesem terminalen O^{2-} -Anion verschoben, wodurch die gegenüberliegende Bindung verlängert und labil wird (Abb. 1, rechts), was als *trans*-Effekt bezeichnet wird.^[4,15] Für die Bildung der POMs wird zwischen zwei verschiedenen Bildungsmöglichkeiten unterschieden: Die Oxolation, wobei zwei Metallzentren mit jeweils einer koordinierten Hydroxidgruppe unter Abspaltung von Wasser eine Oxobrücke ausbilden und die Olation, in dessen Verlauf ein Aqua-Ligand mit einer Hydroxygruppe eine Hydroxidbrücke bildet (Abb. 1, links).

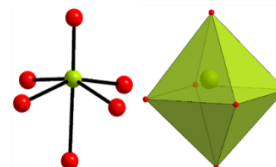
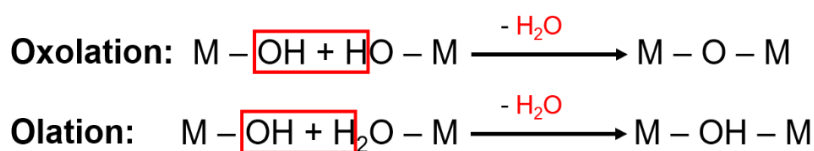


Abb. 1: Links: Schematische Darstellung der Kondensationsreaktionen zur Bildung von Polyoxometallaten (Oxolation und Olation). Rechts: Veranschaulichung des *trans*-Effekts. Das Zentralatom des Oktaeders ist zu einer Ecke verschoben, woraus eine kürzere $M=O$ - und eine längere $M-O$ -Bindung resultiert.

Die Art der Reaktion ist dabei von den vorliegenden Spezies abhängig, die wiederum stark vom pH-Wert beeinflusst werden. Bei niedrigeren pH-Werten ist generell ein höherer Protonierungsgrad zu beobachten, welcher zur Bildung von meist größeren Clustern führt. Die Polyoxomolybdate und -wolframate werden hauptsächlich im sauren Milieu gebildet und

können beispielsweise nanometergroße Molybdänblau und -braun Cluster formen.^[1,8] Die Polyoxovanadate können sowohl im sauren als auch im basischen pH-Bereich erhalten werden ^[3,16] und die Polyoxoniobate und -tantalate kristallisieren fast ausschließlich im basischen pH-Bereich.^[4,17] Die unterschiedlichen pH-Werte für die Synthese der verschiedenen POMs lassen sich auf unterschiedliche Ladungsdichten (Verhältnis von Größe und Gesamtladung) zurückführen. Die Verbindungen der 5. Gruppe zeigen in identischen Clustern eine wesentlich höhere Ladungsdichte im Vergleich zur 6. Gruppe (z. B. $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ mit 0.08 im Vergleich zu $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ mit 0.32)^[4], und Cluster mit höheren Ladungsdichten sind generell stabiler bei höheren pH-Werten.^[4]

Je nach Sorte der in den Clustern enthaltenen Atomen, werden die POMs in Iso- und Heteropolyoxometallate unterteilt. Bei den Isopolyoxometallaten ist nur eine Art von Übergangsmetallen im Cluster vorhanden. Beispiele für diese Klasse sind das Lindqvist-Anion $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$ und der Decametallat-Cluster $[\text{M}_{10}\text{O}_{28}]^{n-}$ (Abb. 2). Isopolyoxometallate weisen generell höhere negative Ladungen im Vergleich zu Heteropolyoxometallaten auf, was diese im Allgemeinen weniger stabil macht. Durch die Integration von Heteroatomen in den Cluster (z. B. P, Si, Ga oder Ge) kann die Ladungsdichte verringert werden und eine höhere Stabilität in einem ausgedehnteren pH-Bereich erreicht werden. Ein prominenter Vertreter im Bereich der Heteropolyoxometallate ist das Keggin-Ion $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ (Abb. 2, rechts).^[1]

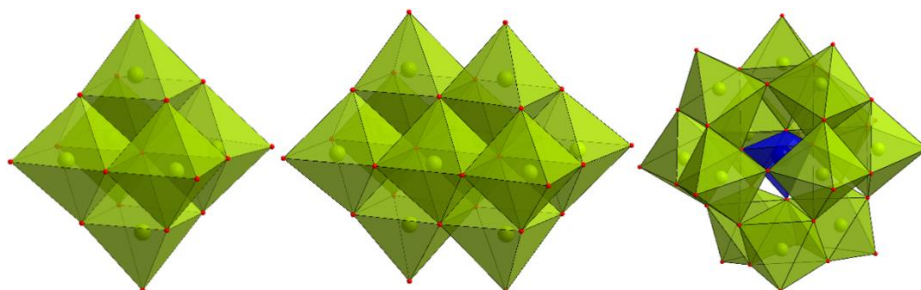


Abb. 2: Von links nach rechts: Lindqvist-Cluster $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$, Decametallat-Cluster $[\text{M}_{10}\text{O}_{28}]^{n-}$ und Keggin-Cluster $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$.

1.2 Polyoxoniobate

Bei den Polyoxoniobaten sind diese drei Clustertypen die am häufigsten publizierten Struktur motive. Das Decaniobat-Anion $[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ besteht aus zehn kantenverknüpften $\{\text{NbO}_6\}$ -Oktaedern, wobei sechs dieser Oktaeder in einer Ebene vorliegen und in den Lücken darüber und darunter befinden sich jeweils 2 weitere Oktaeder (Abb. 3). Die Bildung des Decaniobat-Anions findet in einem pH-Bereich unter 12.5 statt ^[4] und konnte beispielsweise in den Verbindungen $(\text{TMA})_6[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ^[18] (TMA = Tetramethylammonium), $\{[\text{Zn}(\text{bipy})_2]_3[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}\}_n$ ^[19] (bipy = 2,2'-Bipyridin)

oder $\{[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Cu}(\text{cyclam})][\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]\}_n \cdot 9 n \text{H}_2\text{O}$ ^[20] (cyclam = 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan) kristallisiert werden. Aufgrund der sehr ähnlichen Ionenradien ist es möglich, ein oder zwei der Nb^{5+} -Kationen in diesem Cluster durch Ti^{4+} -Kationen auszutauschen und auf diese Weise ein Heteropolyoxoniobat zu erhalten, wie mit den Verbindungen $\text{Na}_8[\text{Nb}_8\text{Ti}_2\text{O}_{28}] \cdot 34 \text{H}_2\text{O}$ ^[21], $(\text{TMA})_7[\text{TiNb}_9\text{O}_{28}] \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$ ^[22], $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]_4[\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{28}]\}_n \cdot \sim 28 n \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3[\text{TiNb}_9\text{O}_{28}] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x = 18, 14$ oder ~ 10) ^[23] gezeigt werden konnte (Abb. 3). Durch die Integration der Titan-Kationen wird die Abstoßung der hoch geladenen Ionen verringert, wodurch diese Verbindungen häufig stabiler sind als die entsprechenden Isopolyoxometallate.^[21]

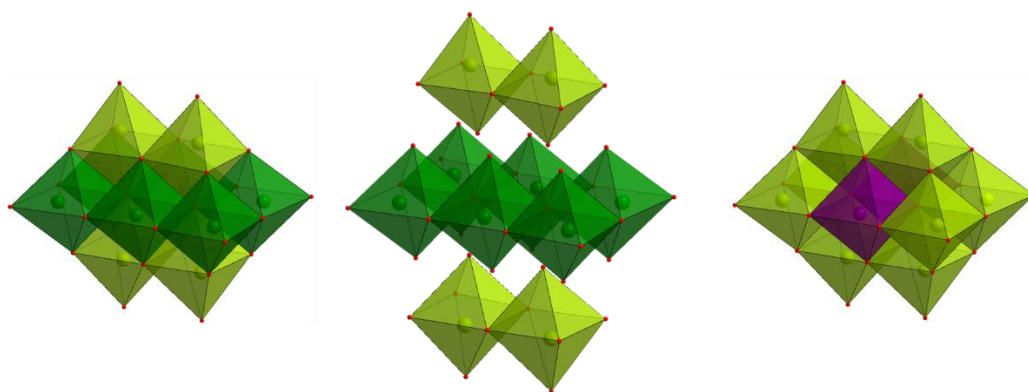


Abb. 3: Links und Mitte: Die sechs $\{\text{NbO}_6\}$ -Oktaeder in der Ebene sind in dunkelgrün dargestellt, in den Lücken darüber und darunter werden jeweils zwei weitere $\{\text{NbO}_6\}$ -Oktaeder (in hellgrün) gebunden und ergeben das Decaniobat Ion. Rechts: Titanoniobat-Anion abgeleitet von der Decaniobat-Struktur ($\{\text{TiO}_6\}$ -Oktaeder in violett dargestellt).

Das Keggin-Ion $[\text{XNb}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ ist aus zwölf $\{\text{NbO}_6\}$ -Oktaedern aufgebaut, wobei drei Oktaeder jeweils kantenverknüpft zu sogenannten Triaden verbunden sind. Vier dieser Triaden sind untereinander eckenverknüpft und bilden auf diese Weise eine Hohlkugel, in deren Mitte ein Heteroatom tetraedrisch koordiniert ist (Abb. 4, links). Bei diesem Heteroatom kann es sich beispielsweise um Phosphor, Silicium oder Gallium handeln. Es wurde bereits über Verbindungen berichtet, in denen an die Clusterkugel weitere $\{\text{MO}_x\}$ -Einheiten kovalent gebunden sind. Ein Beispiel ist $(\text{TMA})_9[\text{PV}_2\text{Nb}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$, in dessen Struktur zwei $\{\text{VO}_5\}$ -Pyramiden den Cluster dekorieren (Abb. 4).^[24] Durch zusätzliche $\{\text{MO}_x\}$ -Einheiten, wie beispielsweise $\{\text{Ti}_2\text{O}_2\}$ oder $\{\text{Nb}_2\text{O}_2\}$, konnten sogar Cluster zu Ketten verknüpft werden, wie in den Verbindungen $\text{K}_{12}[\text{Ti}_2\text{O}_2][\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ ^[25] oder $\text{Na}_{10}[\text{Nb}_2\text{O}_2][\text{GeNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ gezeigt ist (Abb. 4, rechts).^[26]

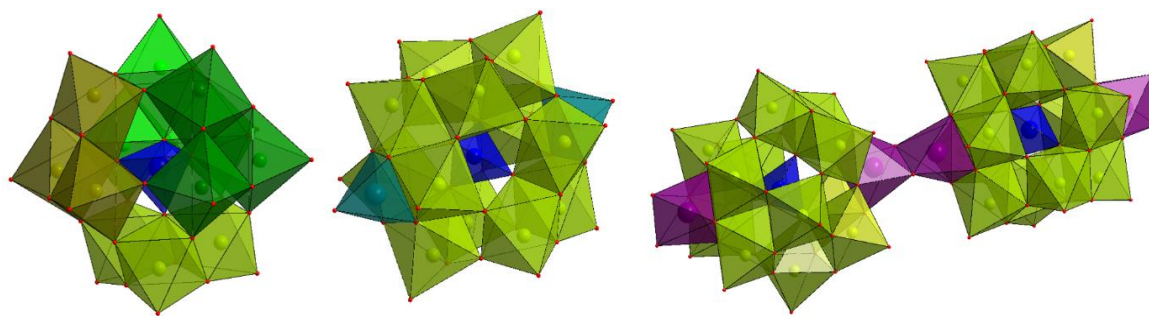


Abb. 4: Links: Darstellung des Keggin-Ions. Einzelne Triaden sind in unterschiedlichen Farben kenntlich gemacht. Mitte: Keggin-Ion mit zwei zusätzlichen $\{VO_5\}$ -Pyramiden (in dunkelgrün).^[24] Rechts: Zwei Keggin-Cluster, die über $\{Ti_2O_2\}$ -Einheiten (violett) zu einer Kette verbunden sind.^[25] Das tetraedrisch koordinierte Heteroatom ist in blau gekennzeichnet.

Die Forschung auf dem Gebiet der PONbs beschränkt sich jedoch nicht nur auf die bereits gezeigten Clustertypen, sondern hat in den letzten Jahren eine Reihe von ungewöhnlichen Strukturmotiven hervorgebracht, die im Folgenden vorgestellt werden. Dazu gehört der $\{CuNb_{11}\}$ -Cluster (Abb. 5a), in dessen Struktur ein Cu^{2+} -Kation an eine $\{Nb_5\}$ -Einheit und an ein Hexaniobat-Cluster gebunden ist. Dieser Cluster kristallisiert in Form der Verbindungen $K_3Na_2[\{Cu(H_2O)(phen)\}_2]\{CuNb_{11}O_{35}H_4\} \cdot 22 H_2O$ (phen = 1,10-Phenanthrolin) und $K_4Na[\{Cu(H_2O)(bipy)\}_2]\{CuNb_{11}O_{35}H_4\} \cdot 25 H_2O$.^[27]

Mit den Verbindungen $Na(H_2en)_5[VNb_{14}O_{42}(NO_3)_2] \cdot 12 H_2O$ (en = Ethylendiamin) und $K_7Na_4[VNb_{14}O_{42}(NO_3)_2] \cdot 31 H_2O$ wurde zum ersten Mal der $\{Vnb_{14}\}$ -Cluster beschrieben. Bei den Strukturen handelt es sich um eine Abwandlung des Keggin-Ions mit zwei pentagonal-bipyramidalen $\{NbO_7\}$ -Einheiten, welche an den Cluster gebunden sind (Abb. 5b). Im Inneren des Keggin-Ions befindet sich ein tetraedrisch koordiniertes Vanadium-Kation.^[28]

Im $\{Si_4Nb_{16}\}$ -Cluster sind zwei $\{Nb_5\}$ -Einheiten mit zwei Triaden über Ecken zu einer Hohlkugel verknüpft, die durch vier tetraedrisch koordinierte Si-Atome komplettiert wird. An den Cluster kann ein Alkalimetallion angelagert werden, so dass Verbindungen wie $NaK_8H_6[Na@Si_4Nb_{16}O_{56}] \cdot 26 H_2O$ und $K_{14}H[K@Si_4Nb_{16}O_{56}] \cdot 26 H_2O$ resultieren (Abb. 5c).^[29] Analog zu diesen Verbindungen konnte Silicium durch Germanium ausgetauscht werden, wodurch die Verbindungen $(enH_2)_6[(GeOH)_2Ge_2Nb_{16}H_2O_{54}] \cdot 25 H_2O$ und $[Cu(en)_2(H_2O)_2]_5K_{10}[K(GeOH)_2Ge_2Nb_{16}H_3O_{54}]_2 \cdot 38 H_2O$ ^[30] erhalten werden konnten. In der Verbindung $Na_4[Cu(en)_2(H_2O)_2]_5[Na_6Ge_8Nb_{32}O_{108}H_8(OH)_4] \cdot 41 H_2O$ liegen zwei dieser Clustereinheiten als Dimer vor.^[31]

Der $\{SiNb_{18}\}$ -Cluster enthält zwei Hexaniobat-Einheiten, die über zwei Triaden und ein Silicium-Atom verknüpft sind (Abb. 5d). In dieser Struktur ergibt sich eine Vakanz, welche mit einem Alkalimetall-Kation gefüllt sein kann, wie es beispielsweise in den Verbindungen $K_5[Cu(H_2O)_2(cyclam)]_{1.5}[\{Cu(cyclam)\}][Cu(H_2O)(cyclam)]_2HSiNb_{18}O_{54}\{NO_3\} \cdot 30 H_2O$ ^[20]

oder $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}] \cdot 33 \text{ H}_2\text{O}$ ^[32] beobachtet wird. Auch in diesem Cluster kann das Si-Atom durch ein anderes tetraedrisch koordiniertes Atom ausgetauscht werden, wie es z.B. in $\text{K}_{14}\text{H}[\text{AlNb}_{18}\text{O}_{54}] \cdot 31 \text{ H}_2\text{O}$ oder $\text{Rb}_{15}[\text{GaNb}_{18}\text{O}_{54}] \cdot 35 \text{ H}_2\text{O}$ gefunden wird.^[33]

In der Verbindung $(\text{TBA})_8[\text{Nb}_{20}\text{O}_{54}] \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (TBA = Tetrabutylammonium) liegen zwei Decaniobat-Einheiten vor, die über zwei terminale O^{2-} -Anionen verknüpft sind und so einen $\{\text{Nb}_{20}\}$ -Cluster bilden (Abb. 5e).^[34] Dieser Cluster kann durch Reaktion mit einer Base reversibel in das Decaniobat-Anion gespalten werden.^[35]

Der $\{\text{Nb}_{31}\}$ -Cluster in der Verbindung $\text{K}_{19}\text{Na}_4[\text{H}_{10}\text{Nb}_{31}\text{O}_{93}(\text{CO}_3)] \cdot 35 \text{ H}_2\text{O}$ bildet eine Hohlkugel durch die Verknüpfung von $\{\text{NbO}_6\}$ -Oktaedern, $\{\text{NbO}_5\}$ quadratischen Pyramiden und $\{\text{NbO}_7\}$ pentagonalen Bipyramiden und lässt sich mit keiner bisherigen Clustertopologie vergleichen. Im Inneren des Clusters befinden sich zwei Wassermoleküle und von außen ist ein Carbonat-Anion kovalent an den Cluster gebunden (Abb. 5f).^[36]

Die Verbindung $\text{K}_{13}\text{Na}_3[\text{HNb}_{27}\text{O}_{76}] \cdot 25 \text{ H}_2\text{O}$ weist eine besondere Struktur mit dem $\{\text{Nb}_{27}\}$ -Cluster auf (Abb. 5g). An einen Keggin-Cluster ist ein Gerüst aus 15 Nb-Atomen angebunden, welches aus drei Triaden, drei pentagonal-bipyramidalen $\{\text{NbO}_7\}$ -Einheiten und drei quadratisch-pyramidalen $\{\text{NbO}_5\}$ -Einheiten aufgebaut wird. Drei der $\{\text{NbO}_6\}$ -Oktaeder des Keggin-Ions werden durch die $\{\text{Nb}_{15}\}$ -Einheit umschlossen und befinden sich im Inneren des Clusters.^[36] In der Verbindung $\text{K}_3\text{Na}_2\text{H}_9(\text{H}_2\text{en})_2[\text{Fe}_3\text{Nb}_{25}\text{O}_{76}] \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$ liegt dieses Clustermotiv ebenfalls vor. Allerdings sind zwei der drei inneren $\{\text{NbO}_6\}$ -Oktaeder durch $\{\text{FeO}_6\}$ -Oktaeder ersetzt. Zusätzlich befindet sich im Inneren des Keggin-Ions ein tetraedrisch koordiniertes Eisen-Kation, so dass ein $\{\text{Fe}_3\text{Nb}_{25}\}$ -Cluster resultiert.^[37]

Von der Struktur des $\{\text{Nb}_{27}\}$ -Clusters leiten sich weitere Cluster-Motive ab, wobei es sich um Kondensate dieser Baueinheit handelt. In der Struktur von $\text{Na}_6\text{K}_{22}\text{Cs}_4\text{H}_4[\text{H}_4\text{Nb}_{52}\text{O}_{150}]$ sind zwei dieser Cluster (bis auf ein fehlendes Nb-Atom pro Cluster) verknüpft und bilden den $\{\text{Nb}_{52}\}$ -Cluster (Abb. 5h).^[38] In den Verbindungen $\text{Na}_{17}\text{K}_{12}\text{H}_{12}[\text{Li}_3\text{K}@\text{Nb}_{81}\text{O}_{225}]$, $\text{Na}_{11}\text{H}_{25}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\{[\text{Cu}(\text{en})_2]_3(\text{K}@\text{H}_3\text{Cu}_3\text{Nb}_{78}\text{O}_{222})\}$ und $\text{Na}_4\text{K}_2\text{H}_{16}[\text{Cu}(\text{en})_2]_{0.5}\{[\text{Cu}(\text{en})_2]_{9.5}(\text{K}@\text{H}_3\text{Cu}_4(\text{en})\text{Nb}_{78}\text{O}_{222})\}$ sind jeweils drei $\{\text{Nb}_{27}\}$ -Einheiten über Ecken verbunden und ergeben den $\{\text{Nb}_{81}\}$ -Cluster (Abb. 5i).^[38] Bei den beiden zuletzt genannten Verbindungen fehlt an jedem Cluster-Ion jeweils ein $\{\text{NbO}_6\}$ -Oktaeder, so dass nur 78 Nb-Atome vorhanden sind. In der Struktur von $\text{Na}_{28}\text{K}_{16}\text{H}_{10}[\text{Li}_8@\text{Nb}_{114}\text{O}_{316}]$ sind vier $\{\text{Nb}_{27}\}$ -Cluster über sechs zusätzliche $\{\text{NbO}_6\}$ -Oktaeder verbunden und bilden den bis jetzt zweit größten $\{\text{Nb}_{114}\}$ -Cluster (Abb. 5j).^[38]

In der Struktur von $\text{H}_2\text{Li}_5\text{Na}_5\text{K}_5[\text{Cu}(\text{en})_2]_7[\text{Nb}_{47}\text{O}_{128}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2] \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$ wird ein $\{\text{Nb}_{47}\}$ -Cluster beobachtet (Abb. 5k). Sechs dieser Clustereinheiten bilden das bisher größte Polyoxoniobat-Anion als $\{\text{Nb}_{288}\}$ -Cluster in der Verbindung

$\text{H}_7\text{Li}_{24}\text{Na}_{50}\text{K}_{87}[\text{Nb}_{288}\text{O}_{768}(\text{OH})_{48}(\text{CO}_3)_{12}] \cdot 132 \text{H}_2\text{O}$. Die $\{\text{Nb}_{47}\}$ -Einheiten sind zusätzlich über sechs $\{\text{NbO}_6\}$ -Oktaeder miteinander verbunden (Abb. 5l).^[39]

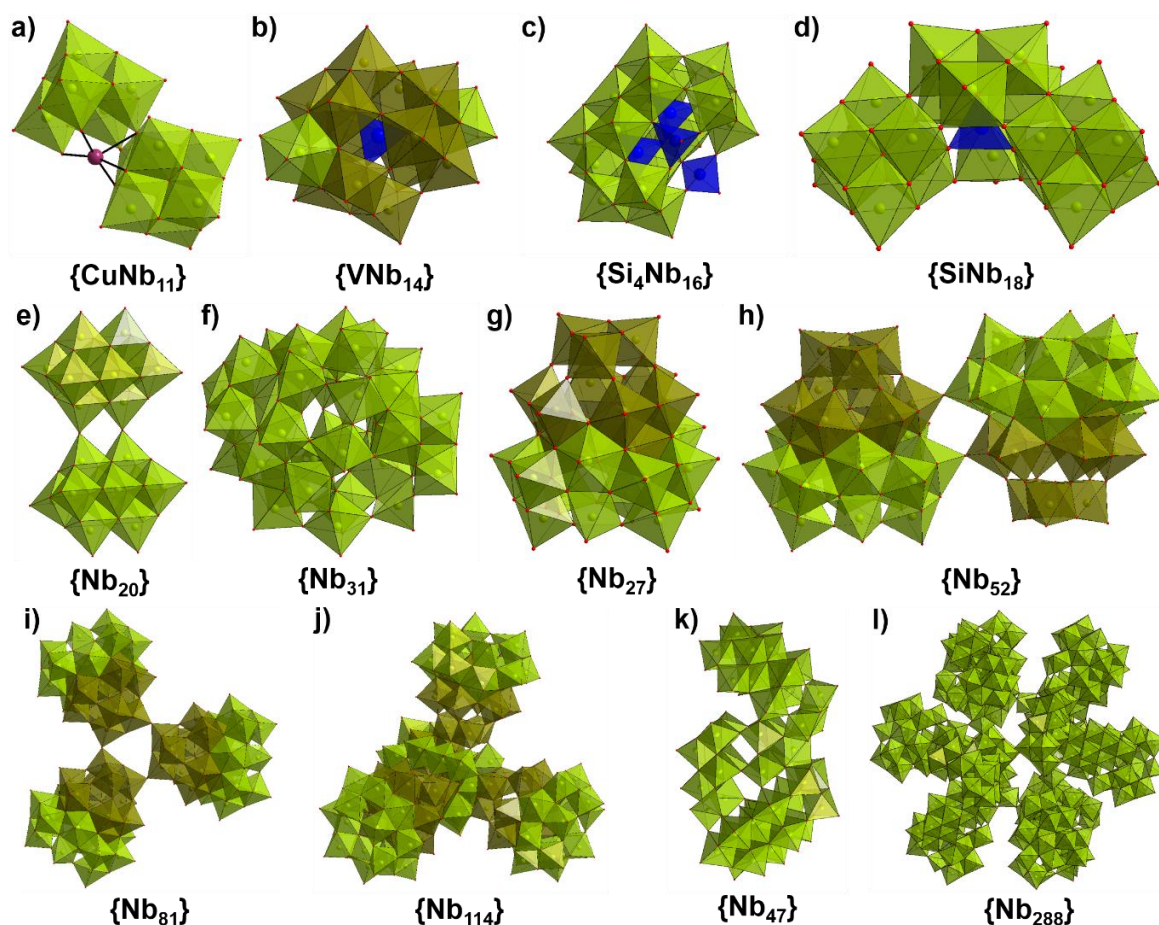


Abb. 5: Ausgewählte Cluster Motive. a) $\{\text{CuNb}_{11}\}$.^[27] b) $\{\text{VNb}_{14}\}$.^[28] c) $\{\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\}$.^[29] d) $\{\text{SiNb}_{18}\}$.^[20] e) $\{\text{Nb}_{20}\}$.^[34] f) $\{\text{Nb}_{31}\}$.^[36] g) $\{\text{Nb}_{27}\}$.^[36] h) $\{\text{Nb}_{52}\}$.^[38] i) $\{\text{Nb}_{81}\}$.^[38] j) $\{\text{Nb}_{114}\}$.^[38] k) $\{\text{Nb}_{47}\}$.^[39] l) $\{\text{Nb}_{288}\}$.^[39] Assoziierte Ionen, wie z. B. NO_3^- , CO_3^- oder Alkalimetall-Kationen sind nicht abgebildet. Die Keggin-Einheiten innerhalb der Cluster sind in oliv und Heteroatome sind in blau und violett dargestellt.

Die große negative Ladung der Cluster wird über angelagerte Protonen oder Alkalimetall-Kationen beziehungsweise durch kationische Übergangsmetallkomplexe kompensiert. Die Komplexe können sowohl als freie Gegenionen oder in kovalent gebundener Form vorliegen. Durch ihre Integration in die Kristallstruktur können bemerkenswerte Struktur motive erhalten und verschiedene Funktionalitäten in die Verbindungen integriert werden. In den Verbindungen $[\text{Cu}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}(\text{phen})][\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 10.5 \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Cu}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ sind beispielsweise an ein Hexaniobat-Cluster jeweils vier verbrückende $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ Komplexe gebunden, so dass eine 2D-Struktur resultiert. Die integrierten Kupferzentren zeigten eine schwache antiferromagnetische Wechselwirkung untereinander. Zudem konnten in diesen Verbindungen schwach lumineszierende Eigenschaften durch intramolekulare Übergänge in den Liganden und der Cluster-Einheit beobachtet werden.^[40]

Durch die Integration von Lanthanoid-Ionen in die Kristallstruktur kann eine wesentlich intensivere Lumineszenz der Verbindungen hervorgerufen werden. Dies wird z.B. für $(\text{CN}_3\text{H}_6)_7\text{K}_3\text{H}_{17}\{\text{Eu}_3(\text{H}_2\text{O})_9\text{Nb}_{48}\text{O}_{138}(\text{H}_2\text{O})_6\} \cdot 40 \text{ H}_2\text{O}$ mit der für Europium typischen roten Lumineszenz gefunden.^[41]

Auch in der Medizin könnten Polyoxoniobate Anwendung finden. So zeigen beispielsweise die Verbindungen $\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_6\{\text{GeNb}_{12}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_{42}\} \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$ und $\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_6\{\text{SiNb}_{12}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_{42}\} \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ in *in vitro* Experimenten antitumorale Wirkung gegen menschliche Magenkrebs- und Leberkrebs-Zelllinien.^[42] Die Verbindungen $\text{K}_3\text{Na}_2[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2]\{\text{CuNb}_{11}\text{O}_{35}\text{H}_4\} \cdot 22 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{K}_4\text{Na}[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})\}_2]\{\text{CuNb}_{11}\text{O}_{35}\text{H}_4\} \cdot 25 \text{ H}_2\text{O}$ wiesen eine Aktivität gegen menschliche Leukämie-Zelllinien auf.^[27]

In diesen und weiteren Anwendungsbereichen, wie der Zersetzung chemischer Kampfstoffe^[39,43,44], „toxic waste removal“ durch Ionenaustausch^[26,45], Katalyse organischer Reaktionen^[18,46], Wasseradsorption^[47,48], photokatalytische Farbstoffdegradation^[49,50] oder Wasserstoffentwicklung^[51,52] werden die Polyoxoniobate diskutiert und getestet. Allgemein sind Polyoxoniobate vor allem im basischen Milieu für diese Anwendungen interessant, da sie in diesem pH-Bereich häufig eine gute Stabilität aufweisen.

1.3 Hexaniobate

Im Zentrum dieser Arbeit stehen die Synthese und Charakterisierung von neuartigen Polyoxoniobaten mit der Hexaniobat-Einheit als zentrales Strukturelement. Im Folgenden sollen auf die synthetischen Herausforderungen und die Wichtigkeit dieses Clusters für die gesamte Polyoxoniobat-Chemie eingegangen und verschiedene Beispiele für die erfolgreiche Modifizierung dieser Basiseinheit gezeigt werden.

Die Synthese der Polyoxoniobate ist mit einigen synthetischen Herausforderungen im Vergleich zu den Polyoxovanadaten, -molybdaten und -wolframaten verbunden. Für diese gibt es im wässrigen Milieu stabile monomere Baueinheiten wie beispielsweise $[\text{VO}_4]^{3-}$, $[\text{MoO}_4]^{2-}$ oder $[\text{WO}_4]^{2-}$, die sich in Form von löslichen Salzen problemlos als Edukte in die Synthese einbringen lassen.^[6,16] Bei den Polyoxoniobaten hingegen gibt es als Edukte lediglich kristallines und amorphes Nioboxid (Nb_2O_5 und $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$), welche im wässrigen Milieu sehr schlecht löslich sind. Alternativ ist Niobethoxid ($\text{Nb}(\text{OEt})_5$) verfügbar, welches jedoch nur unter inerten Bedingungen gehandhabt werden kann. Sobald dieses mit Wasser in Kontakt kommt, wird es zu amorphem Nioboxid hydrolysiert.^[53] Trotzdem konnten mit diesen Edukten bereits neue Verbindungen, meistens unter solvothermalen

Bedingungen und hohen pH-Werten, hergestellt werden.^[54] Nioboxid zeigt zwar eine schlechte Löslichkeit in Wasser, kann aber sehr gut in Alkalihydroxid-Schmelzen gelöst werden. Dies wurde bereits 1861 von ROSE beschrieben und er erhielt ein vollständig wasserlösliches Produkt, wenn Kaliumhydroxid verwendet wurde.^[55] Bei der Verwendung von Natriumhydroxid wurde ein basisches Salz mit der Zusammensetzung $4\text{Na}+3\text{Nb}+32\text{H}$ ($\text{H}=\text{H}_2\text{O}$) erhalten.^[55] In weiteren Untersuchungen wurden diese Ergebnisse 1905 von BEDFORD verfeinert und lieferten $7\text{Na}_2\text{O}\cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ als Zusammensetzung der Verbindung.^[56] Im Jahre 1953 konnte die Kristallstruktur dieser Verbindung von LINDQVIST aufgeklärt werden, wodurch die Struktur des Hexaniobates in Form der Verbindung $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ bekannt wurde. Dies war die erste Einkristallstrukturanalyse eines Polyoxoniobates und der $\{\text{M}_6\text{O}_{19}\}$ -Cluster wurde nach ihm als Lindqvist-Cluster benannt.^[57]

Das Hexaniobat-Anion ist aus sechs kantenverknüpften $\{\text{NbO}_6\}$ -Oktaedern aufgebaut und bildet einen sogenannten Superoktaeder. Das Anion weist O_h -Symmetrie auf und ist durch unterschiedliche Niob-Sauerstoff-Bindungen gekennzeichnet. Sechs terminale O^{2-} -Anionen haben durch eine Doppelbindung einen kurzen Abstand (etwa $1.75 - 1.80 \text{ \AA}$) zum Nb^{5+} -Kation. In *trans*-Position dazu befindet sich die Bindung zum Zentralen $\mu_6\text{-O}^{2-}$ Anion des Clusters, welche einen Nb-O-Abstand von etwa $2.3 - 2.45 \text{ \AA}$ aufweist. Diese Verlängerung der Bindung ist durch den *trans*-Effekt begründet. Zusätzlich befinden sich noch 12 weitere O^{2-} -Anionen im Cluster, die als μ_2 verbrückend sind und Nb-O-Bindungen von 1.9 bis 2.1 \AA aufweisen (Abb. 6).^[58]

Abhängig vom pH-Wert kann es zur Protonierung des Clusters kommen. Die Protonen werden an die μ_2 -verbrückenden O^{2-} -Anionen gebunden und in Lösung können 0 bis 3 Protonen am Cluster vorliegen.^[59] Im Festkörper konnte bereits eine vierfache^[34] und sogar eine sechsfache^[60] Protonierung des Hexaniobat-Clusters beobachtet werden. Bei zu niedrigen pH-Werten kommt es zur Hydrolyse des Clusters und der Bildung von amorphem Nioboxid.

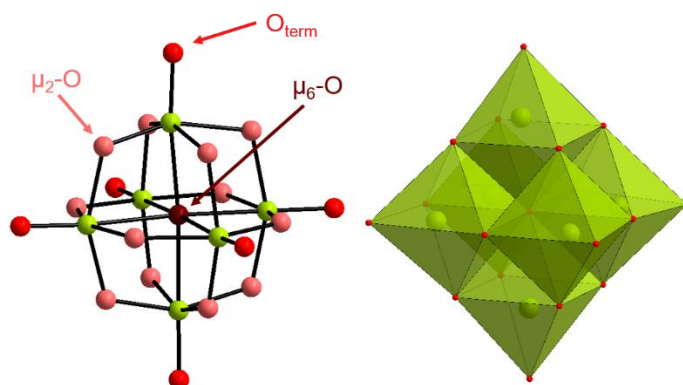


Abb. 6: Lindqvist-Anion in „Ball and stick“ Darstellung ($\mu_2\text{-O}^{2-}$ -Anionen in hellrot, terminale O^{2-} -Anionen in rot und das $\mu_6\text{-O}^{2-}$ -Anion in dunkelrot) und in Polyeder-Darstellung.

Seit der Entdeckung des ersten Hexaniobat-Salzes sind inzwischen alle Alkalimetallsalze des Hexaniobates beschrieben worden, wobei auch Mischsalze synthetisiert wurden (Tab. 1). Alle diese Verbindungen zeigen eine gute Löslichkeit in Wasser, so dass diese als Precursorverbindungen bei der Synthese neuartiger Polyoxoniobate unerlässlich geworden sind und das Problem der synthetischen Limitierung durch unzureichend lösliche Edukte umgangen werden kann. Auch quartäre Amine können als Gegenionen in die Verbindungen integriert werden.

Tab. 1: Liste von Hexaniobaten mit Alkalimetall Ionen und quartären Aminen als Gegenionen.

$\text{Li}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 22 \text{ H}_2\text{O}$	[61]	$\text{Cs}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$	[58]
$\text{Li}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15.5 \text{ H}_2\text{O}$	[62]	$\text{Cs}_6[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ (in zwei Modifikationen)	[58]
$\text{Li}_6[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$	[62]	$\text{Li}_7\text{K}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$	[63]
$\text{Na}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 25 \text{ H}_2\text{O}$	[64]	$[\text{Na}_6(\text{H}_2\text{O})_{13}][\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{H}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})]$ (bzw. $\text{Na}_6\text{Li}[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$)	[65]
$\text{Na}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 13 \text{ H}_2\text{O}$	[66]	$\text{Na}_4\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$	[67]
$\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$	[57,68–71]	$\text{K}_5\text{Na}_3[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$	[64]
$\text{Na}_6[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$	[72]	$\text{K}_3\text{Na}[\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$	[73]
$\text{Na}_{10}[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2] \cdot 46 \text{ H}_2\text{O}$	[74]	$\text{Cs}_6\text{Na}_2[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$	[58]
$\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$	[58]	$(\text{TMA})_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$	[18]
$\text{K}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$	[58]	$(\text{TMA})_5[\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$	[75,76]
$\text{K}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 13 \text{ H}_2\text{O}$	[77]	$(\text{TBA})_4[\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$	[34]
$\text{K}_6[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 13 \text{ H}_2\text{O}$	[78]	$[\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_7\text{HNb}_6\text{O}_{19} \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$	[44]
$\text{Rb}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$	[58]	$[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_7\text{HNb}_6\text{O}_{19} \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$	[44]
$(\text{H}_3\text{O})_2\text{Rb}_6[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$	[58]	$[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_7\text{HNb}_6\text{O}_{19} \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$	[44]
$\text{Rb}_6[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$	[58]		

Die Alkalimetallsalze des Hexaniobates zeigen einen ungewöhnlichen Löslichkeitstrend, da sich die Lithiumsalze schlechter lösen als die Cäsiumsalze.^[79] Diese Anomalie lässt sich über die besonders hohe Ladungsdichte des Hexaniobat-Anions erklären, welches unter den Polyoxoniobaten die höchste Ladungsdichte mit einem Wert von 0.32 aufweist.^[4] Durch die besonders hohe Ladungsdichte entwickeln die Clusterionen chaotropische Eigenschaften, d.h. diese sind in der Lage, geordnete Hydrathüllen um Ionen zu zerstören. Wenn ein Lithiumsalz (z.B. LiCl) in Wasser gelöst wird bilden sich Hydrathüllen um die jeweiligen Ionen aus. Das Li^+ -Kation hat aufgrund der hohen Ladungsdichte eine große Hydrathülle, was zur guten Löslichkeit führt. Die Kombination mit dem Hexaniobat-Anion unterdrückt die Ausbildung der Hydrathülle und stattdessen wird ein Kontaktpaar (CIP) mit starken attraktiven Kräften zwischen dem Kation und Anion gebildet. Im Vergleich dazu wird mit dem Cs^+ -Kation ein Kontaktpaar ausgebildet, wobei die Anziehungskräfte zwischen dem Kation und dem Anion aufgrund der Größe des Cs^+ -Kations wesentlich kleiner sind. Das Kontaktpaar kann leichter „aufgebrochen“ werden und das Cäsiumsalz des Hexaniobates ist besser löslich. Ein

umgekehrtes Löslichkeitsverhalten wird bei den analogen Verbindungen des Hexawolframats beobachtet, da hier eine wesentlich niedrigere Ladungsdichte des Clusters vorliegt (0.08).^[4,79]

Inzwischen werden die meisten der neu entdeckten Polyoxoniobate mit Hilfe dieser Precursorverbindungen hergestellt. Je nach Reaktionsbedingungen kann es zur Kondensation in größere Clustereinheiten kommen oder zur Modifizierung des Hexaniobates durch Integration von Übergangsmetallionen oder -komplexen in die Kristallstruktur.

Der Lindqvist-Cluster kann als isolierte Einheit vorliegen und wird von ladungskompensierenden Übergangsmetallkomplexen umgeben, ohne dass eine kovalente Bindung zwischen diesen eingegangen wird, so dass Ionenpaare vorliegen wie in $(\text{H}_2\text{en})_2[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ ^[80] oder $[\text{Co}(\text{en})_3]_3[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\text{H}_2] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ ^[81] (Abb. 7a).

In den meisten Verbindungen mit Übergangsmetallkomplexen liegt eine kovalente Bindung zwischen dem Cluster und dem Übergangsmetallkation des Komplexes vor, wobei Bindungen zu den μ_2 -verbrückenden O^{2-} -Anionen ausgebildet werden. Das kann damit erklärt werden, dass die μ_2 -O-Ionen die größte Basizität im Cluster aufweisen und daher leicht eine Bindung mit dem Übergangsmetallkation eingehen.^[58] So kann beispielsweise an einen Cluster, über drei dieser Atome (also an einer Fläche des Superoktaeders) ein Komplex angebunden werden.^[82] Dies wird in den Verbindungen $\text{K}_7[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{K}_7[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ ^[83] mit Carbonyl-Liganden an den Metallzentren beobachtet, in $\text{Na}_5\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})]\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_5\{[\text{Cr}(\text{en})]\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ ^[84] mit Ethylendiamin-Liganden und $\text{K}_6\{[\text{Ru}(\textit{p}\text{-cym})]\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ ^[85] mit *p*-Cymol als Ligand (Abb. 7b). Die Verbindung $[\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})(\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19})(\text{en})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ ist besonders bemerkenswert, da an der Fläche des Clusters ein zweikerniger Chrom-Komplex gebunden ist.^[86] Häufig werden zwei Komplexe an einem Cluster-Anion beobachtet. Diese können dann entweder in *trans*-Position zueinander stehen (also an gegenüberliegenden Flächen des Superoktaeders) ^[83,87–90] und Beispiele sind $\text{K}_4\text{-trans-}[\{\text{Ru}(\textit{p}\text{-cym})\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ ^[85], $[\text{Ni}(\textit{taci})_2]_2\{\text{trans-}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}][\text{Ni}(\textit{taci})]_2\} \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$ ^[54] (*taci* = 1,3,5-Triamino-1,3,5-trideoxy-*cis*-inositol) und $\text{K}_4[\text{trans-}(\text{Cp}^*\text{Rh})_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$ ^[91] (Cp^* = Pentamethylcyclopentadien) (Abb. 7c) oder seltener in *cis*-Position zueinander angeordnet sein wie in *cis*- $\text{K}_6\{[\text{Mn}(\text{CO})_3]_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 23 \text{ H}_2\text{O}$, *cis*- $\text{K}_6\{[\text{Re}(\text{CO})_3]_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$ ^[83] oder $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]_2\{\text{cis-}[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}][\text{Ni}(\textit{taci})]_2\} \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ (Abb. 7d).^[54] Es ist sogar möglich vier Komplexe an einem Cluster auf diese Weise zu binden, wie in der Verbindung $[\{\text{Ru}(\textit{p}\text{-cym})\}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$.^[85]

Bei entsprechender Wahl der Komplexe kann aber auch eine Verknüpfung über weniger als drei μ_2 -verbrückende O-Atome erfolgen wie z.B. in der Verbindung $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_{0.5}\{[\text{Cu}(\text{en})_2]_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, in der ein Komplex an ein terminales O^{2-} -Anion gebunden ist und ein weiterer an ein μ_2 -verbrückendes O^{2-} -Anion (Abb. 7e).^[31] Es ist aber auch möglich, dass vier Komplexe an den Cluster gebunden sind, wobei jeweils zwei Komplexe über drei μ_2 -verbrückende O^{2-} -Anionen und zwei Komplexe über terminale O^{2-} -Anionen gebunden sind, wie in der Struktur von $\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}[\text{Cu}(\text{bipy})]_2[\text{Cu}(\text{bipy})_2]_2\} \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ möglich. Bei dieser Verbindung spielt der sterische Anspruch und die Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Liganden eine wichtige Rolle (Abb. 7f).^[92]

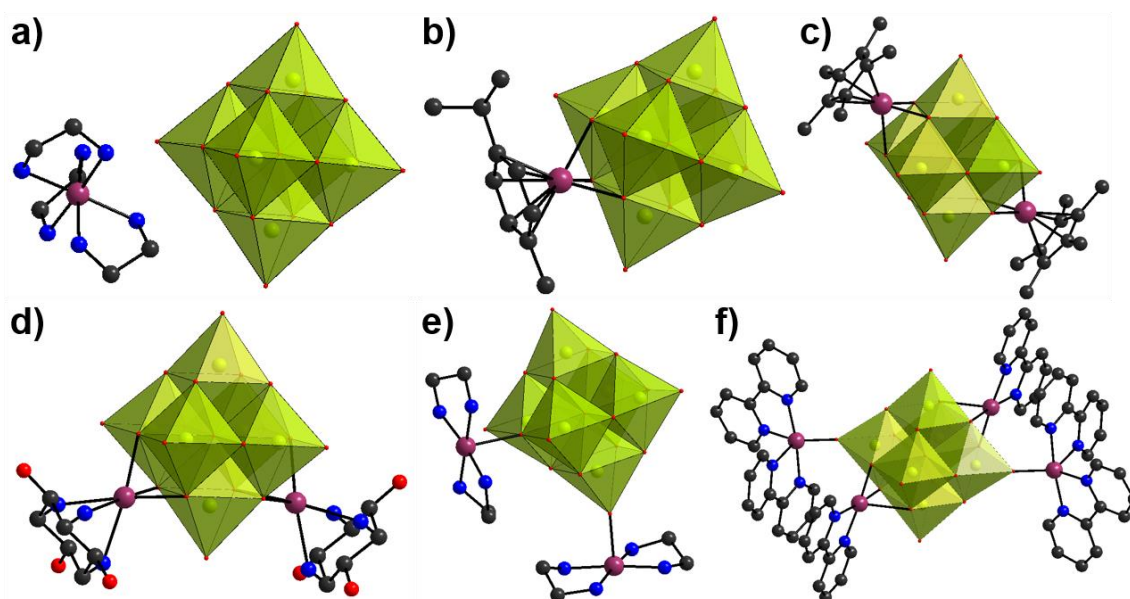


Abb. 7: Strukturelle Variationen des Hexaniobatclusters mit Übergangsmetallkomplexen. a) Komplex als Gegenion,^[80] b) ein Komplex über drei μ_2 -verbrückte O^{2-} -Anionen gebunden,^[85] c) zwei Komplexe in *trans*-Konfiguration gebunden,^[90] d) zwei Komplexe in *cis*-Konfiguration gebunden,^[54] e) ein Komplex über ein μ_2 -verbrücktes O^{2-} -Anion und ein Komplex über ein terminales O^{2-} -Anion gebunden,^[31] f) zwei Komplexe über drei μ_2 -verbrückte O^{2-} -Anionen und zwei Komplexe über terminale O^{2-} -Anionen gebunden.^[92] Die Übergangsmetalle sind in violett dargestellt und H Atome sind nicht gezeigt.

Die Cluster kommen aber nicht nur als isolierte Einheit vor, sondern können auch miteinander verbrückt sein. Im Folgenden werden die möglichen Wege zur Verbrückung zweier Cluster-Einheiten beschrieben. Die Verbindung $\text{Na}_8[\text{H}_2\{\text{Cp}^*\text{IrNb}_6\text{O}_{18}\}_2(\text{O})] \cdot 47 \text{H}_2\text{O}$ ist ein Beispiel, in dem die Cluster direkt miteinander über ein gemeinsames terminales O^{2-} -Anion verknüpft sind, so dass formal ein $\{\text{Nb}_{12}\text{O}_{37}\}$ -Cluster gebildet wird (Abb. 8a).^[88]

Viel häufiger liegen die $\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}$ -Cluster als dimere Einheiten vor, die über Übergangsmetallionen oder -komplexe verbunden sind. Eine Möglichkeit ist die Verknüpfung über ein einzelnes Kation durch drei μ_2 -verbrückende O^{2-} -Anionen jedes Clusters (Abb. 8b).^[64,93,94] Dieses Strukturmotiv ist in den Verbindungen

$\text{Na}_2\text{K}_6[\text{Co}^{\text{III}}\text{H}_5(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 26.5 \text{ H}_2\text{O}$ ^[95], $\text{Na}_2\text{K}_{10}[\text{Pt}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ ^[96] oder $\text{K}_9\text{Na}_2[\text{HMn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 18.5 \text{ H}_2\text{O}$ ^[97] zu finden.

Eine Möglichkeit stellt die Verbrückung zweier Cluster über zwei Übergangsmetallionen oder -komplexe dar, wobei eine Verknüpfung über drei μ_2 -verbrückende O^{2-} -Anionen an einem Cluster und über ein terminales O^{2-} -Anion am andern Cluster realisiert wird (Abb. 8c)^[98], wie in den Verbindungen $\text{Cs}_2\text{K}_{10}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}_2] \cdot 13 \text{ H}_2\text{O}$ ^[96] und $\text{NaK}[\text{Co}(\text{en})_3]_2[\text{HNb}_6\text{O}_{19}(\text{Co}(\text{en}))]_2 \cdot 30 \text{ H}_2\text{O}$ beobachtet wird.^[99]

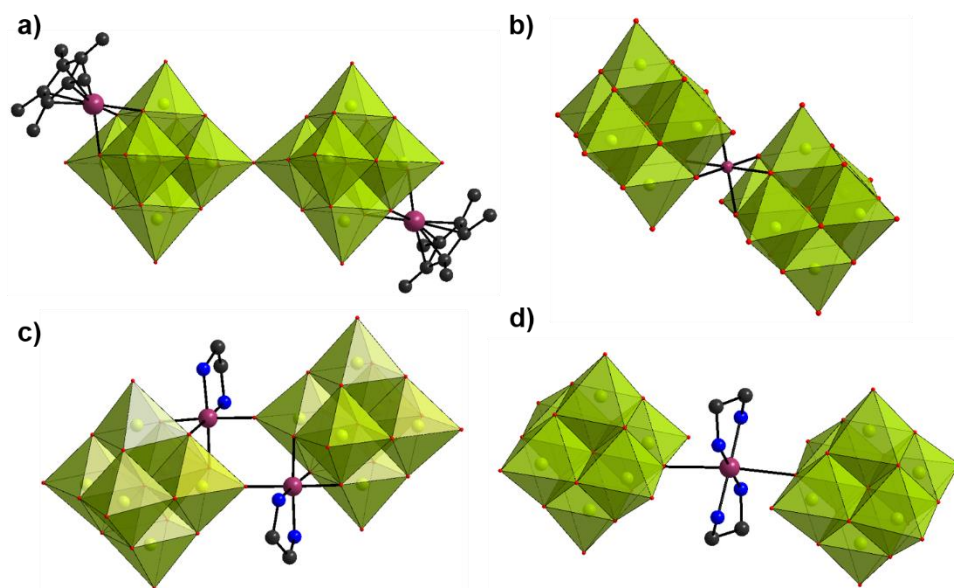


Abb. 8: Strukturelle Verknüpfungsmodi von Hexaniobat-Clustern. a) Zwei Cluster über ein terminales O^{2-} -Anion direkt verbunden,^[88] b) zwei Cluster über ein Übergangsmetallion verknüpft durch jeweils drei μ_2 -verbrückende O^{2-} -Anionen,^[95] c) zwei Cluster über zwei Übergangsmetallkomplexe verbunden jeweils mit drei μ_2 -verbrückenden O^{2-} -Anionen und einem terminalen O^{2-} -Anion,^[99] d) zwei Cluster über einen Komplex durch jeweils ein μ_2 -verbrückendes O^{2-} -Anionen verbunden.^[100] Die Übergangsmetalle sind in violett dargestellt und H Atome sind nicht dargestellt.

Die letzte Verknüpfungsmöglichkeit, um ein Dimer zu erhalten, ist eine Verknüpfung über einen Komplex, der die beiden Cluster an jeweils einem μ_2 -verbrückenden O^{2-} -Anion bindet (Abb. 8d).^[81] Die Variante wird in den Strukturen von $[\text{Cu}(\text{en})_2]_4\{[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\text{H}_2]\text{K}(\text{H}_2\text{O})_5\}_2 \cdot (\text{H}_2\text{en}) \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$ ^[100] und $[\text{Cu}(1,3\text{-dap})_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{H}_6\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2\text{Cu}(1,3\text{-dap})_2] \cdot 4 (1,3\text{-dap}) \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$ ^[60] (1,3-dap = 1,3-Diaminopropan) gefunden.

Die Strukturvielfalt der Hexaniobat-Verknüpfung beschränkt sich aber nicht nur auf isolierte oder dimere Clustereinheiten. Über verknüpfende Übergangsmetallkomplexe können Ketten, Schichten oder 3D Gerüste aufgebaut werden. Die Cluster können auf unterschiedliche Weise zu Ketten verknüpft werden. Einige Verknüpfungsmuster, welche bei dimeren Einheiten beobachtet werden, werden in den Strukturen von $\text{K}_5[\text{H}_2\text{AgNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ ^[52] (analog Abb. 8b), in

$\text{Rb}_2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2\{[\text{Nb}_6\text{O}_{19}][\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]_2\} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ^[81] oder
 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\{[\text{Nb}_6\text{O}_{19}][\text{Cu}(\text{NH}_3)]_2\} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ^[101] (analog Abb. 8c) oder
 $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2[(\text{Nb}_6\text{O}_{19}\text{H}_2)\text{Cu}(\text{en})_2] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ ^[81] (analog Abb. 8d) gefunden. Aber auch
 neue Verknüpfungsmodi sind in den Ketten von Hexaniobaten identifizierbar. Die Cluster
 können über Komplexe nur über terminale O^{2-} -Anionen miteinander verbunden sein, wie in
 der Struktur von $\{[\text{Nb}_6\text{O}_{19}][\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_2\} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.^[81] Weiterhin ist eine
 vierfache Verknüpfung zwischen den Clustern möglich, wobei zwei terminale O^{2-} -Anionen
 und zwei Flächen durch Übergangsmetalle miteinander verbunden sind, wie in der
 Verbindung $\{[\text{Nb}_6\text{O}_{19}][\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_2\}$.^[81] In der Struktur von
 $(\text{CN}_3\text{H}_6)_8\text{K}_4\{[\text{Cu}(\text{phen})]_5[\text{Nb}_6\text{O}_{19}][\text{As}_2\text{Nb}_6\text{O}_{22}]\}_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ liegt ein ausgefallenes
 Verknüpfungsmuster vor, bei dem zwei Cluster über drei Kupferkomplexe über eine Cu-O-
 Cu-O-Cu-Brücke verbunden sind. An diese Kette von Kupfer- und Sauerstoffionen ist ein
 $\{\text{As}_2\text{Nb}_6\text{O}_{22}\}$ -Cluster gebunden, welcher zwischen den beiden Hexaniobaten angeordnet
 ist.^[87]

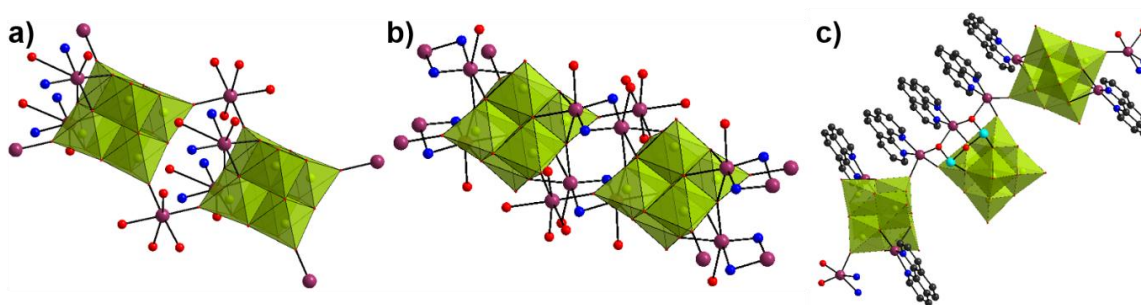


Abb. 9: Darstellung von Hexaniobat-Ketten. a) Verknüpfung der Cluster über terminale O^{2-} -Anionen,
^[81] b) Verknüpfung der Cluster über terminale und μ_2 -verbrückende O^{2-} -Anionen, ^[81] c) Verknüpfung
 der Cluster über eine Kette von Cu- und O-Ionen mit angebundener $\{\text{As}_2\text{Nb}_6\text{O}_{22}\}$ -Einheit.^[87] Die
 Übergangsmetalle sind in violett dargestellt, As in hellblau und H Atome sind nicht gezeigt.

Eine Schicht aus verknüpften Clustern wird in den Strukturen der Verbindungen
 $[\text{Cu}(\text{en})_2]_2\{[\text{Cu}(\text{phen})][\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 10.5 \text{H}_2\text{O}$,
 $[\text{Cu}(\text{en})_2]_2\{[\text{Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Cu}(1,2\text{-dap})_2]_2\{[\text{Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (1,2-dap = 1,2-Diaminopropan)
 beobachtet. An jedem Cluster sind vier $[\text{Cu}(\text{en})]^{2+}$ - bzw. $[\text{Cu}(1,2\text{-dap})]^{2+}$ -Komplexe über ein
 μ_2 -verbrücktes O^{2-} -Anion gebunden, so dass eine Schicht aus Clustern resultiert. Zusätzlich
 befinden sich an den Clustern $[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+}$ - bzw. $[\text{Cu}(\text{phen})]^{2+}$ -Komplexe, die über drei μ_2 -
 verbrückte O^{2-} -Anionen angebunden sind.^[40] In der Verbindung $\text{Na}[\text{Cu}(1,3\text{-dap})_2]_3[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ist jeder Cluster von sechs $[\text{Cu}(1,3\text{-dap})]^{2+}$ -Komplexen umgeben,
 die an ein μ_2 -verbrücktes O^{2-} -Anion gebunden sind, so dass ein 3D Netzwerk gebildet
 wird.^[102]

Ein bemerkenswertes Verknüpfungsmuster wird in der Struktur von
 $\text{Na}_6\text{K}_{12}[\text{H}_2\text{Co}_8\text{O}_4(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_4] \cdot 39 \text{H}_2\text{O}$ gefunden.^[103] An einer $\{\text{Co}_8\text{O}_4\}$ -Einheit sind vier

Hexaniobat-Cluster gebunden. Die $\{\text{Co}_8\text{O}_4\}$ -Einheit besteht aus einem $\{\text{Co}_4\text{O}_4\}$ -Cuban-Cluster, welcher durch vier tetraedrisch koordinierte Co-Kationen erweitert wird und die Hexaniobat-Anionen zusammenhält (Abb. 10a). In der Verbindung $\text{Na}_{12}\text{K}_8[\text{Co}_{14}(\text{OH})_{16}(\text{H}_2\text{O})_8\text{Nb}_{36}\text{O}_{106}] \cdot 71 \text{ H}_2\text{O}$ ist dieses Strukturmotiv erweitert, wobei ein $\{\text{Co}_{14}\}$ -Kern vorliegt, in dem zwei Cuban-Untereinheiten integriert sind. An diesen Kern sind sechs Lindqvist-Cluster kovalent gebunden (Abb. 10b).^[51]

Die Struktur von $\text{Na}_7\text{H}_{19}\{\text{Eu}_3\text{O}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3\}_2\text{Al}_2(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_5\} \cdot 47 \text{ H}_2\text{O}$ enthält ein Gerüst aus Eu-, Al- und O-Ionen, welches von fünf Hexaniobaten in einer trigonal-bipyramidalen Anordnung umgeben ist (Abb. 10c). Analoge Verbindungen mit Terbium^[72,104], sowie mit Erbium und Luthethium wurden ebenfalls beschrieben.^[105,106]

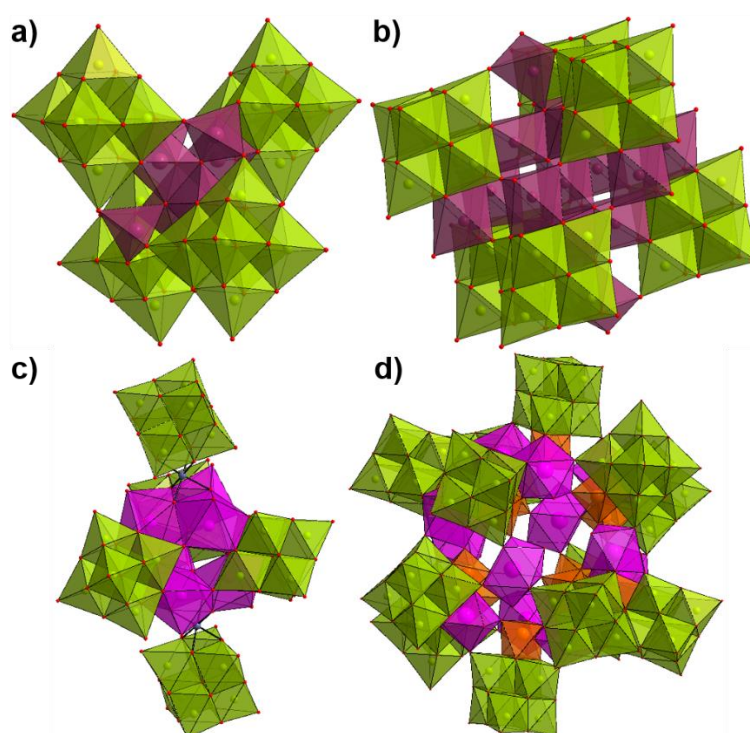


Abb. 10: Struktur motive mit Heterometallen, welche von Hexaniobat Clustern eingeschlossen sind: a) Verknüpfung von vier Clustern über einen $\{\text{Co}_8\text{O}_4\}$ -Kern,^[103] b) Verknüpfung von sechs Clustern über einen $\{\text{Co}_{14}\}$ -Kern,^[51] c) Verknüpfung von fünf Clustern über Lanthanoid- und Aluminium-Ionen,^[104] d) Verknüpfung von zwölf Clustern über Wolfram- und Lanthanoid-Ionen.^[107] Die Übergangsmetalle sind in violett dargestellt, W in orange und Lanthanoide in pink. $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ -Komplexe sind aufgrund der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Mit der Integration von Lanthanoidionen konnte eine weitere Reihe isostruktureller Heteropolyoxoniobate mit der allgemeinen Summenformel $\text{Na}_6\text{K}_{10}[\text{Cu}(\text{en})_2]_4[\text{Ln}_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{36}(\text{H}_2\text{O})_{24}(\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19})_{12}] \cdot 15 \text{ en} \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$) hergestellt werden. An eine Hohlkugel gebildet aus $\{\text{WO}_x\}$ - und $\{\text{LnO}_x\}$ -Polyedern sind zwölf Hexaniobat-Einheiten angebunden (Abb. 10d). Durch $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ -Komplexe, welche an die Hexaniobat-Anionen gebunden sind, werden diese Cluster-Kugeln zu einem 3D Netzwerk verknüpft.^[107]

Sogar in der Natur konnte die Hexaniobat-Einheit in einigen Mineralien gefunden werden. Als Gegenionen fungieren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Mangan-Ionen in den Verbindungen mit idealisierter Zusammensetzung $\text{Ba}_2\text{Na}_2\text{Mg}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Melcherite aus Brasilien) ^[108], $\text{Mn}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ (Peterandresenite aus Norwegen) ^[109] und $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ (Hansesmarkite aus Norwegen).^[110]

1.4 Heptaniobate

Die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse enthalten als Strukturmotiv neben diversen Hexaniobaten auch den Heptaniobat-Cluster, welcher im Folgenden vorgestellt werden soll. Beim Heptaniobat-Anion $[\text{Nb}_7\text{O}_{22}]^{9-}$ handelt es sich strukturell um ein Hexaniobat-Anion, welches an einer der Flächen des Superoktaeders um einen $\{\text{NbO}_6\}$ -Oktaeder erweitert ist. Das siebte Nb-Atom ist über drei μ_2 -verbrückte O^{2-} -Anionen an den Cluster gebunden, wodurch diese zu μ_3 -verbrückte O^{2-} -Anionen werden. Am siebten Oktaeder befinden sich drei terminale O^{2-} -Anionen, was die Gesamtzahl auf neun terminale O^{2-} -Anionen erhöht (Abb. 11). Dies führt zu einer gewissen Instabilität des Clusters, besonders da sich diese drei terminalen O^{2-} -Anionen an einem Oktaeder befinden. Die Heptaniobat-Einheit wurde daher bisher nicht in isolierter Form kristallisiert, sondern immer in höher kondensierten Clustern, die den siebten Oktaeder durch Bindung zu anderen Clustern stabilisieren. Die Niob-Sauerstoff-Bindungen zu den terminalen, μ_2 -verbrückten und μ_6 -verbrückten O^{2-} -Anionen entsprechen etwa denen des Hexaniobat-Anions. Die Bindungslängen der μ_3 -verbrückten O^{2-} -Anionen liegen in einem Bereich von 2.0 – 2.3 Å. Trotz der hohen Ladungsdichte von 0.31 ^[4], welche sehr ähnlich der vom Hexaniobat-Anion ist (0.32) ^[4], findet die Bildung des Heptaniobat-Anions überwiegend in einem pH Bereich von 9 - 11 statt.^[111] Die Bildung des Heptaniobat-Anions konnte in Lösung mit Hilfe von ^{17}O NMR- und ESI-MS-Untersuchungen als Intermediat bei der Umwandlung von Decaniobaten in Hexaniobate beobachtet werden, welche in diesem pH-Wert Bereich stattfindet.^[112]

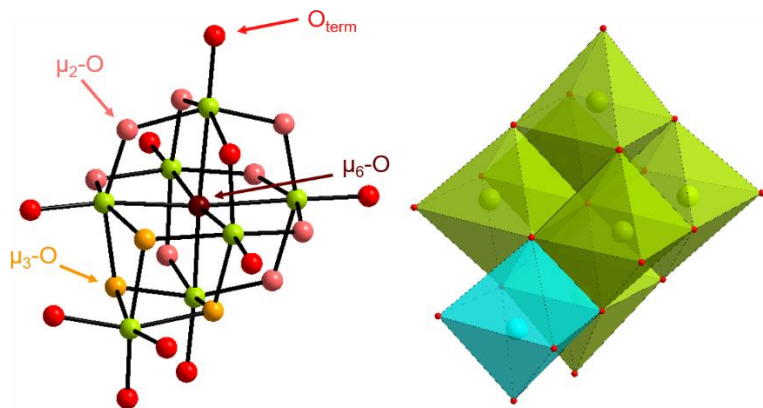


Abb. 11: Struktur des Heptaniobat-Clusters in „Ball and stick“ Darstellung (μ_2 -O²⁻-Anionen in hellrot, terminale O²⁻-Anionen in rot, μ_3 -O²⁻-Anionen in orange und das μ_6 -O²⁻-Anion in dunkelrot) und in Polyeder-Darstellung (siebter Oktaeder in blau).

Die bisher kleinste Variante mit Heptaniobat-Einheiten stellt das {Nb₁₄}-Dimer dar, welches als Li₁₀(TMA)H₃[Nb₁₄O₄₀(O₂)₂] · 31 H₂O hergestellt werden konnte. Die beiden Cluster sind über den siebten {NbO₆}-Oktaeder miteinander verknüpft (Abb. 12a), welches der Verknüpfung zweier Hexaniobat-Anionen durch Übergangsmetallkomplexe ähnelt (Abb. 8c). Zur Herstellung dieser Verbindung wurde die Umwandlung des Decaniobates durch Zugabe von Li₄UO₂(O₂)₃ initiiert.^[111]

Der {Nb₂₄}-Cluster ist die am häufigsten vorkommende Variante des Heptaniobat-Anions. Drei Heptaniobat-Anionen sind über drei {NbO₆}-Oktaeder miteinander verknüpft, wobei die Verknüpfung über den siebten Oktaeder des Clusters stattfindet (Abb. 12b). In der Mitte des Clusters können sich verschiedene Ionen befinden, die zur Stabilisierung der Verbindungen beitragen. Dabei kann es sich um K⁺-Kationen oder auch protonierte Amin-Moleküle handeln, wie es in den Verbindungen [Cu(en)₂]₁₁K₄Na₂[KNb₂₄O₇₂H₉]₂ · 120 H₂O^[113] und (H₂en)_{1.25}[Cu(en)₂(H₂O)]₂Cl₄[Nb₂₄O₇₂H_{21.5}] · 7 H₂O^[114] der Fall ist.^[115–119] Es ist aber auch möglich, dass dieser Cluster als dimere Einheit auftritt, so dass ein {Nb₄₈}-Cluster gebildet wird (Abb. 12c). Die einzelnen Cluster sind über Lanthanoid-Ionen verknüpft wie in den Strukturen von (CN₃H₆)₇K₃H₁₇{Eu₃(H₂O)₉Nb₄₈O₁₃₈(H₂O)₆} · 40 H₂O^[41], H₉[Cu(en)(H₂O)₂][Cu(en)₂]₈[Dy(H₂O)₄]₃[Nb₂₄O₆₉(H₂O)₃]₂ · 36 H₂O^[120] und H₉K[Cu(en)₂(H₂O)]₅[Cu(en)₂]₄[Eu(H₂O)₄]₃[Nb₂₄O₆₉(H₂O)₃]₂ · 2 en · 45 H₂O^[120] oder über Uran-Ionen wie in Li₁₅(TMA)₂[(UO₂)(H₂O)]₃[Nb₄₆(UO₂)₂O₁₃₆H₈(H₂O)₄] · 41 H₂O^[111] verbunden.

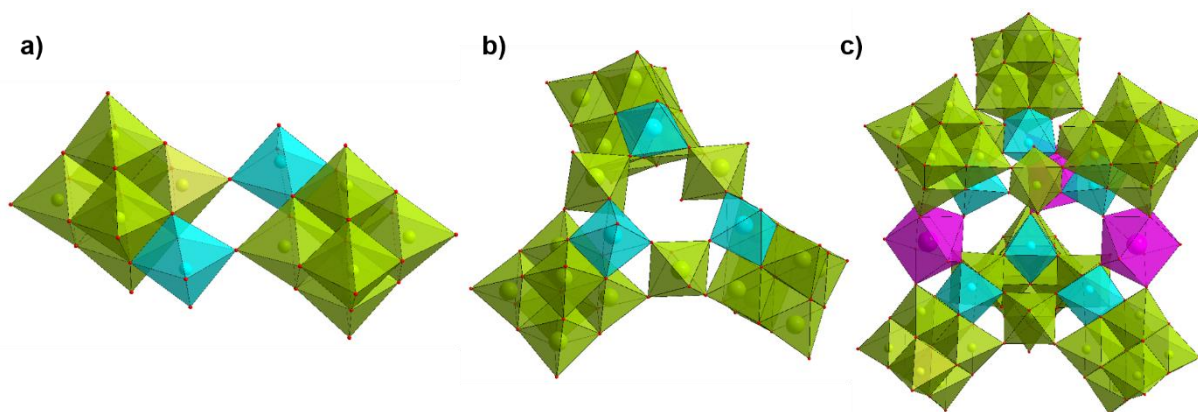


Abb. 12: Cluster mit integrierter Heptaniobat-Einheit. a) Dimerer $\{Nb_{14}\}$ -Cluster,^[111] b) drei Heptaniobat-Einheiten über $\{NbO_6\}$ -Oktaeder zum $\{Nb_{24}\}$ -Cluster verknüpft,^[113] c) zwei $\{Nb_{24}\}$ -Cluster über Europium-Ionen zur einem $\{Nb_{48}\}$ -Cluster dimerisiert.^[41] Der siebte Oktaeder in den Heptaniobat-Einheiten ist in blau und Lanthanoid-Ionen in pink dargestellt.

In der Struktur von $K_2Na_2[Nb_{32}O_{96}H_{28}] \cdot 80 H_2O$ liegen vier Heptaniobat-Einheiten vor, die über vier $\{NbO_6\}$ -Oktaeder miteinander verbunden sind und einen Vierring als $\{Nb_{32}\}$ -Cluster bilden (Abb. 13a).^[119] In $[Na_2(H_2O)_9]_2[[Na_4K_6(H_2O)_{10}][Cr_{2.5}Nb_{27.5}O_{66}(OH)_{20}(H_2O)_2]_2 \cdot \approx 100 H_2O$ liegen ebenfalls vier Heptaniobat-Einheiten in einem Vierring vor. Es handelt sich nicht um ein Isopolyoxometallat, da in jeder Heptaniobat-Einheit einer der $\{NbO_6\}$ -Oktaeder mit einem $\{CrO_6\}$ -Oktaeder mit einem Besetzungsfaktor von 0.5 ausgetauscht ist. Die einzelnen Cluster sind dann über zwei $\{Cr_{0.25}Nb_{0.75}O_6\}$ -Oktaeder anstatt der vier $\{NbO_6\}$ -Oktaeder miteinander verknüpft.^[121]

Einzelne Heptaniobat-Cluster können auch durch ein Netzwerk aus verschiedenen Heteroatomen zu größeren Clustern verknüpft werden. Ein Beispiel dafür ist $Na_{14}K_7H_5\{As_4Cu_4[Cu(H_2O)]_{12}Nb_{28}O_{109}\} \cdot 37.5 H_2O$ ^[122], in dessen Struktur die Cluster in einer tetraedrischen Anordnung vorliegen und durch ein Netzwerk aus Cu-, As- und O-Ionen zusammengehalten werden. Dabei ist der siebte Oktaeder des Heptaniobat-Anions zum Netzwerk der Heteroatome hin ausgerichtet (Abb. 13b). Dieses Strukturmotiv wird ebenfalls in der Verbindung $Li_{14}[(Nb_7O_{22}H_2)_4(UO_2)_7(H_2O)_6] \cdot 65 H_2O$ beobachtet.^[111] Noch größere Netzwerke aus Heteroatomen sind in der Lage sogar acht Heptaniobat-Einheiten zu einem großen Cluster zusammenzufügen. Diese Art der Verknüpfung wurde in den Strukturen der Verbindungen $K_{12}Na_4[H_{23}NaO_8Cu_{24}(Nb_7O_{22})_8] \cdot 106 H_2O$ ^[114], $K_{16}Na_{12}[H_9Cu_{25.5}O_8(Nb_7O_{22})_8] \cdot 73.5 H_2O$ ^[114] oder $K_{12}Na[H_{23}NbO_8Cu_{24}(Nb_7O_{22})_8] \cdot 81 H_2O$ ^[123] beobachtet (Abb. 13c). In einem besonderen Fall dieses Strukturmotivs sind die acht Heptaniobat-Cluster nicht über ein Netzwerk aus Cu-Ionen verbunden, sondern über zwölf $\{NbO_5\}$ -Pyramiden. Das führt zur Bildung eines $\{Nb_{68}\}$ -Clusters, welcher durch Kupferkomplexe stabilisiert wird und in den Strukturen von

$[\text{Cu}(\text{en})_2]_{11}\{[\text{Cu}(\text{en})_2]@[\text{Cu}_2(\text{en})_2(\text{trz})_2]_6(\text{Nb}_{68}\text{O}_{188})\}$ (trz = 1,2,4-Triazol) und $[\text{Cu}(\text{en})_2]_6\{[\text{Cu}(\text{en})_2]@[\text{Cu}_2(\text{en})_2(\text{trz})_2]_6(\text{H}_{10}\text{Nb}_{68}\text{O}_{188})\}$ realisiert ist.^[116]

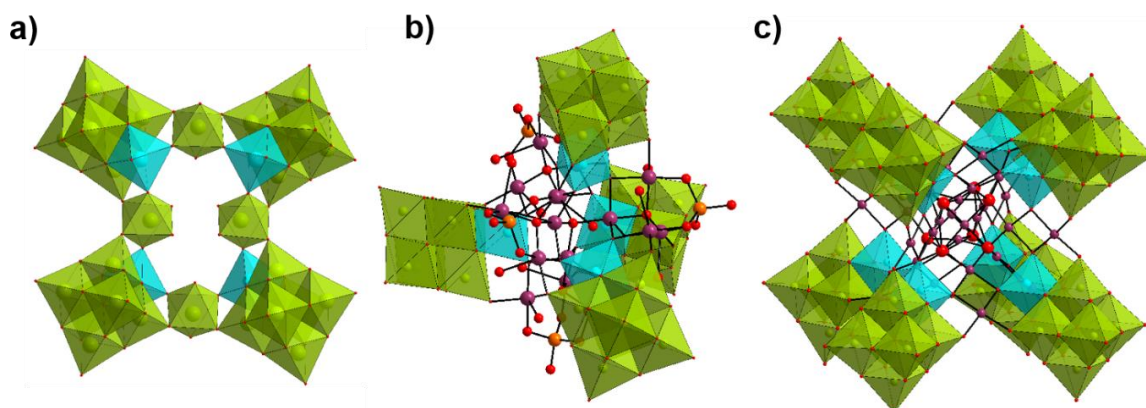


Abb. 13: Cluster mit integrierter Heptaniobat-Einheit. a) $\{\text{Nb}_{32}\}$ -Cluster als Vierring,^[119] b) vier Heptaniobate über ein Netzwerk aus Cu-, As- und O-Ionen verknüpft,^[122] c) acht Heptaniobat-Einheiten über ein Netzwerk aus Cu- und O-Ionen verknüpft.^[114] Der siebte Oktaeder in den Heptaniobat-Einheiten ist in blau, Übergangsmetall Ionen in pink und Arsen Atome in orange dargestellt.

1.5 Komplexe mit makrocyclischen Amin-Liganden

Wie in den vorherigen Kapiteln bereits gezeigt, kann die strukturelle Vielfalt der Polyoxoniobate durch die Integration von Übergangsmetallkomplexen erheblich erweitert werden. Durch den Einsatz unterschiedlicher Komplexe können neue Strukturmotive generiert oder Funktionalitäten in die Cluster integriert werden. Für die kovalente Anbindung an ein Polyoxoniobat-Anion sind koordinativ nicht abgesättigte Komplexe als Edukt notwendig. Oft werden einzähnige und zweizähnige Liganden, wie z. B. NH_3 , en, phen, bipy, 1,2-dap oder 1,3-dap eingesetzt. Allerdings besteht mit diesen Liganden die Gefahr, dass koordinativ abgesättigte Komplexe gebildet werden und eine kovalente Bindung zum Cluster nicht möglich ist.^[80,81] Trotzdem gibt es, wie zuvor gezeigt, genug Gegenbeispiele in denen verbrückende Komplexe mit diesen Liganden gebildet wurden.

Bei makrocyclischen Liganden handelt es sich um Liganden, die mehrfach an das Metallzentrum binden und die Komplexe daher oft eine sehr hohe Stabilität aufweisen. Im Bereich der O-Donor-Liganden sind unter anderem die Kronenether mit ihren variablen Größen zu nennen, die bekannt dafür sind, Alkalimetall-Kationen oder auch Übergangsmetall-Kationen komplexieren zu können. Mit den makrocyclischen N-Donor-Liganden cyclam (1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan) konnten neue Verbindungen im Bereich der Polyoxoniobate synthetisiert werden. Unter solvothermalen Bedingungen konnten Decaniobate und mit Titan-Ionen substituierte Decaniobate mit $[\text{M}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$) modifiziert werden.^[20,23,124] Bei cyclam handelt es sich um einen tetradentaten, in der Regel planaren Liganden mit der Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4$ (Abb. 14

links). Mit diesem Liganden können Komplexe hergestellt werden, welche teilweise eine bemerkenswert hohe Komplexstabilität aufweisen. Komplexe mit den Kationen der Elemente Cu ^[125], Ni ^[126], Zn ^[127], Cd ^[128], Co ^[129], Mn ^[130], Fe ^[131], Pd ^[132], Pt ^[133], Hg ^[128], Au ^[134] oder Ag ^[135] gehören zu dieser Stoffklasse. Die hohe Stabilität dieser Komplexe liegt in der Struktur des cyclam-Liganden begründet. Der von den N-Atomen aufgespannte geometrische Bereich entspricht fast einem perfekten Quadrat mit vier 90°-Winkeln, was zu einer optimalen Überlappung des freien Elektronenpaares der N-Donorliganden mit dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Metallzentrums führt.^[136] Idealerweise passen Metallionen mit einem Ionenradius zwischen 0.65 und 0.7 Å in das Zentrum des Liganden.^[128] Die Verwendung von stabilen Komplexen ist in der Polyoxoniobat-Chemie besonders wichtig, da bei den oft harschen Reaktionsbedingungen und besonders bei hohen pH-Werten die Metallhydroxide ausfallen können, was mit diesen Komplexen unterdrückt werden kann. Zusätzlich bieten Komplexe mit cyclam den Vorteil, dass die Koordinationssphäre nicht abgesättigt ist oder dass in axialen Positionen labile Liganden wie Wasser, Perchlorat oder Chlorid vorhanden sind, welche leicht abgespalten werden können. Daher sind diese Komplexe prädestiniert, um kovalente Bindungen an Polyoxoniobat-Anionen auszubilden.

Auch das makrocyclische Amin cyclen (1,4,7,10-Tetraazacyclododecan) bildet mit vielen Metall-Kationen Komplexe. Dieses Molekül ist im Vergleich zu cyclam etwas kleiner (Abb. 14 rechts), was zu einer Verzerrung der Struktur führt, wenn ein Metallzentrum koordiniert wird, was schon bei relativ kleinen Kationen wie Cu²⁺ zu beobachten ist ^[125], während eine Verzerrung des Kohlenstoffgerüsts bei cyclam bei großen Metallionen wie Hg²⁺ beobachtet wird.^[128]

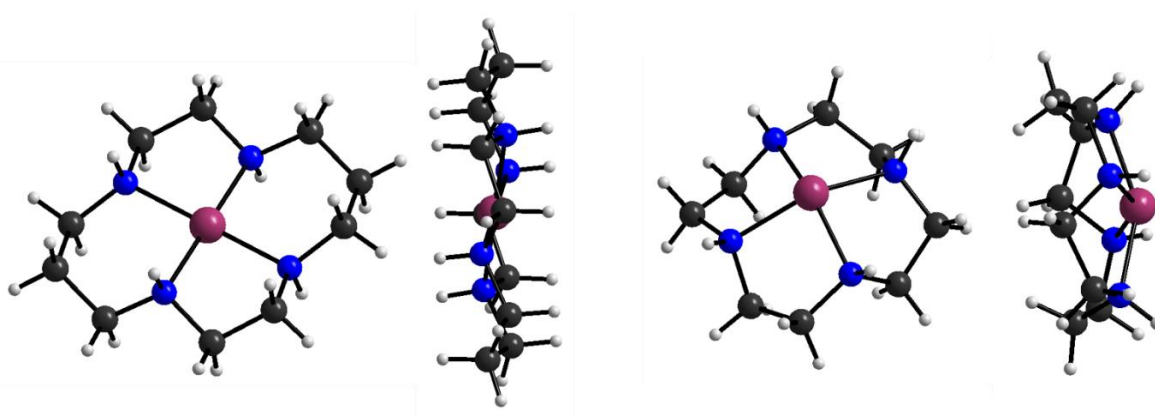


Abb. 14: Links: [Cu(cyclam)]²⁺ Komplex. Rechts: [Cu(cyclen)]²⁺ Komplex. Jeweils eine Draufsicht und eine Seitenansicht.

1.6 Ziele und Motivation

Die Chemie der Polyoxoniobate wurde in den letzten Jahren systematisch weiterentwickelt. Dabei hat die Vielfalt an verschiedenen und neuartigen Strukturen deutlich zugenommen

und das Verständnis für die optimalen Synthesebedingungen wurde systematisch verbessert. Trotzdem sind noch immer viele Fragen unbeantwortet, viele Details nicht verstanden und die Produkte der Synthesen sind nur selten vorhersagbar, da es sehr viele Parameter gibt, die einen Einfluss auf die Produktbildung ausüben.

Die verschiedenen Alkalimetallsalze der Hexaniobate können als Precursoren bei den Synthesen eingesetzt werden und einen großen Unterschied bei der Produktbildung ausüben. Dies konnte von ABRAMOV^[137] gezeigt werden, indem unter gleichen Reaktionsbedingungen nur durch Variation des Gegenions von Na⁺ zu K⁺ verschiedene Cluster-Geometrien gebildet wurden.^[137] NYMAN^[58] hat postuliert, dass der Einsatz der verschiedenen Precursor-Verbindungen unerlässlich ist, um die strukturelle Vielfalt der Polyoxoniobate über ihre momentanen Grenzen hinaus zu erweitern.^[58]

Die Ziele dieser Arbeit waren die Synthese und Charakterisierung neuartiger Isopolyoxoniobate, welche durch Integration von Übergangsmetallkomplexen mit makrocyclischen Liganden erhalten werden sollten. Um das zu erreichen, wurden verschiedene Hexaniobatsalze als Precursoren bei den Synthesen eingesetzt ($\text{Li}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 22 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{Cs}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$) und der Einfluss der Verbindungen auf die Produktbildung untersucht.

2 Experimentaltteil

2.1 Verwendete Chemikalien

Alle in der Doktorarbeit verwendeten Chemikalien mit ihrer Reinheit und dem Hersteller sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2: Übersicht der verwendeten Chemikalien mit Reinheit und Hersteller.

Name	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Nioboxid	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	-	H. C. Starck
Lithiumhydroxid	LiOH	98 %	Merck
Natriumhydroxid	NaOH	99 %	Grüssing
Kaliumhydroxid	KOH	85 %	Grüssing
Rubidiumhydroxid	RbOH	50 % w/w aq. soln.	Alfa Aesar
Cäsiumhydroxid	CsOH	50 % w/w aq. soln.	Alfa Aesar
Dimethylsulfoxid (DMSO)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$	99 %	Grüssing
1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (cyclam)	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4$	98 %	Acros organics
1,10-Phenantrolin	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	99 %	Abcr
Nickel-(II)-nitrat Hexahydrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	>98 %	Merck
Nickel-(II)-chlorid Hexahydrat	$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	>98 %	Sigma-Aldrich
Nickel-(II)-acetat Tetrahydrat	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	99 %	Riedel-De Haen AG
Nickel-(II)-perchlorat Hexahydrat	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	99 %	Abcr
Nickel-(II)-sulfat Hexahydrat	$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	>98 %	Merk
Quecksilber-(II)-nitrat Monohydrat	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	>97 %	Fluka
Eisen-(III)-nitrat Nonahydrat	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	99 %	Merck
Kupfer-(II)-nitrat Trihydrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	>99 %	Merck
Palladium-(II)-nitrat Dihydrat	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	99.9 %	Abcr
Kaliumtetrachloridoplatinat	K_2PtCl_4	99.9 %	Abcr
Palladiumacetat	$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Pd: 45.9 - 48.4 %	Alfa Aesar
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	99 %, 1 % MEK	Walter
Bariumsulfat	BaSO_4	Reinst	Merck
Salzsäure	HCl	37 %	VWR Chemicals

2.2 Verwendete Charakterisierungsmethoden und Geräte

Alle in der Doktorarbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden sind in Tab. 3 zusammengefasst.

Tab. 3: Übersicht der verwendeten Charakterisierungsmethoden.

Methode	Gerät, Hersteller	Gerätemerkmale
Pulverdiffraktometrie	STOE Stadi-P Diffraktometer	Verwendung von Cu-K α Strahlung ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) mit einem MYTHEN 1K Detektor und einem Ge Monochromator in Transmissionsgeometrie
Pulverdiffraktometrie	PANalytical Empyrean	Verwendung von Cu-K α Strahlung ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) mit einem Fokusspiegel und einem PIXcel1D Detektor
Temperatur aufgelöste Pulverdiffraktometrie	PANalytical X'Pert Pro MPD Diffraktometer	Verwendung von Cu-K α Strahlung ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) mit einem PIXcel1D Detektor und einer Anton Paar HTK 1200N Kammer.
Energiedispersive Röntgenspektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie (EDX und SEM)	Philips ESEM XL30	Bis 200 000-fache Vergrößerung
Einkristallstrukturanalyse	STOE IPDS-2	Verwendung von Mo-K α Strahlung ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) bei 200 K
Elementaranalyse (CHN)	Ario MICRO cube Elementaranalysator	Pyrolyse bei 1200 °C in Sauerstoffatmosphäre
Infrarot Spektroskopie (IR)	Bruker Alpha-P IR Spektrometer	Messung in einem Bereich von 100-4000 cm $^{-1}$
Raman Spektroskopie	Brucker RAM II FT- Raman Spektrometer	Messung in einem Bereich von 50-3500 cm $^{-1}$
UV-vis Spektroskopie	Cary 5000 Varian Techtron Pty. Darmstadt	Messung in einem Bereich von 200-3000 cm $^{-1}$ mit BaSO $_4$ als Weißstandard
Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse (TG-DTA)	Linseis STA PT1600	Gemessen unter Stickstoff oder Luft Atmosphäre bei einer Heizrate von 4 K/min
Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse (TG-DTA)	Netzsch STA 4096 CD	Gemessen unter Stickstoff oder Luft Atmosphäre bei einer Heizrate von 4 K/min
Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)	Perkin Elmer AAnalyst 300	Messung in einem Acetylen/Luft Gemisch
Li-Lampe	L.O.T.-Oriel GmbH	10 mA bei 670.8 nm und einer Blende mit 0.7 mm
Wassersorption	BEL JAPAN Inc. Beslorpmax apparatus	Proben wurden bei einem Vakuum von 10 $^{-2}$ kPa für 12 h getrocknet und bei 298 K gemessen

Elektronenspinresonanz Spektroskopie (EPR)	Bruker EMXplus spectrometer mit einer Bruker dual mode X- band cavity und einer PremiumX microwave bridge	Messung bei 77 K mit flüssigem Stickstoff in einem 1 mm Quarz Glas
---	--	--

2.3 Synthesetechniken

Die während der Doktorarbeit synthetisierten Verbindungen wurden bei Raumtemperatur hergestellt. Der Polyoxoniobat-Precursor wurde in Wasser und das Übergangsmetallsalz zusammen mit dem Liganden in einer DMSO/Wasser-Mischung gelöst. Bei den meisten Synthesen wurden beide Lösungen miteinander vereint und gut durchmischt. Der pH-Wert der Mischung wurde mit einer pH-Elektrode gemessen und gegebenenfalls mit Hilfe einer 1 M MOH- ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) oder 1 M HCl-Lösung eingestellt. Die Reaktionsmischung wurde dann in Rollrandgläser mit einem Volumen von 5 mL offen stehen gelassen. Durch das langsame Verdampfen des Lösungsmittels bildeten sich innerhalb weniger Stunden bis hin zu mehreren Wochen Kristalle. Diese wurden anschließend mit einem Büchner-Trichter und Filterpapier abfiltriert, teilweise mit Wasser oder EtOH gewaschen und an der Luft gelagert.

In einigen Versuchen wurden Reaktionen in Reagenzgläsern durchgeführt. Dafür wurden das Übergangsmetallsalz und der Ligand in einer 4:1 DMSO/Wasser-Mischung gelöst und im Reagenzglas vorgelegt. Darüber wurde vorsichtig eine Schicht aus DMSO/Wasser im Verhältnis 1:2 gegeben, ohne dass sich die Schichten mischten. Anschließend wurde darauf in Wasser gelöster Precursor geschichtet und die Reaktionsmischung für mehrere Wochen erschütterungsfrei stehen gelassen. Es bildeten sich Kristalle an der Grenzschicht, welche abfiltriert und gewaschen wurden.

Als Edukte für die Synthesen wurden Alkalimetallsalze des Hexaniobates ($\text{Li}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 22 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Na}_7[\text{H}\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{Cs}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$) als Precursoren verwendet. Diese zeigen in Wasser eine gute Löslichkeit, wobei diese vom Lithiumsalz bis zum Cäsiumsalz deutlich zunimmt.

Die Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Verbindung lassen sich aus amorphem $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ herstellen. Für die Kaliumverbindung wurden 26.0 g (0.463 mol) KOH in einem Nickel-Tiegel über einem Bunsenbrenner geschmolzen und portionsweise 13.3 g (~ 0.050 mol) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ hinzugegeben. Der Tiegel wurde in der Flamme gehalten, bis sich eine klare Schmelze gebildet hatte. Diese wurde in ein Becherglas mit 100 mL destilliertem Wasser gegeben und für 10 Min. gerührt. Nicht gelöste Bestandteile, wie beispielsweise nicht reagiertes Nioboxid, wurden abfiltriert. Die Lösung wurde anschließend auf das halbe Volumen eingeeengt und über Nacht bei 5 °C gelagert. Es bildeten sich farblose Kristalle, die mit etwas Wasser gewaschen wurden. Es entstand die Verbindung $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$ ^[58] mit einer Ausbeute von 17.861 g (0.012 mol, 72 %). Für die Synthese von $\text{Rb}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ ^[58] wurden in 5.75 mL einer 50 % w/w wässrigen Lösung RbOH auf 90 °C erwärmt und 2.10 g (~ 7.90 mmol) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ portionsweise hinzugefügt. Beim Abkühlen der Lösung bildeten sich farblose Kristalle, die abfiltriert und

mit etwas Wasser gewaschen wurden. Es wurde eine Ausbeute von 3.248 g (1.8 mmol, 68 %) erhalten. Für die Synthese der Cäsiumhaltigen Verbindung $\text{Cs}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ ^[58] wurde analog vorgegangen. Es wurden 8.5 mL einer 50 % w/w wässrigen Lösung CsOH verwendet und 5.00 g (~ 18.8 mmol) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ hinzugegeben. Die Ausbeute betrug 7.915 g (3.636 mmol, 58%).

Für die Synthese der Lithiumhaltigen Verbindung $\text{Li}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$ ^[61] wurden 2 g (1.11 mmol) des Rubidium-Precursors in 10 mL Wasser gelöst. Diese Lösung wurde tropfenweise zu einer Lösung aus 16.26 g (0.679 mmol) LiOH in 680 mL Wasser bei 90 °C gegeben. Beim Lagern der Lösung über Nacht bei 5 °C bildeten sich farblose Kristalle in einer Ausbeute von 0.745 g (0.567 mmol, 51 %). Analog dazu wurde 2 g (1.368 mmol) Kalium-Precursor in 10 mL Wasser gelöst und in eine Lösung von 27.2 g (0.680 mmol) NaOH in 680 mL Wasser bei 90 °C getropft. Es bildete sich bereits während der Zugabe der Precursor-Lösung ein farbloser Niederschlag. Dieser wurde nach Abkühlen der Lösung abfiltriert und mit etwas Wasser gewaschen. Es wurde die Verbindung $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ ^[57] in einer Ausbeute von 0.651 g (0.503 mmol, 48 %) erhalten.

3 Veröffentlichungen

3.1 Bildung eines positiv geladenen Polyoxoniobatclusters durch die kovalente Anbindung von sechs $[\text{Hg}(\text{cyclam})]^{2+}$ Komplexen

Zusammenfassung der Publikation „A hexaniobate expanded by six $[\text{Hg}(\text{cyclam})]^{2+}$ complexes via Hg-O bonds yields a positively charged polyoxoniobate cluster“

Durch die Reaktion von *in-situ* erzeugten $[\text{Hg}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Komplexen mit $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ konnte die neue Verbindung $\{[\text{Hg}(\text{cyclam})]_6\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}(\text{NO}_3)_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ hergestellt werden. Der Lindqvist-Cluster ist durch die kovalente Anbindung der Quecksilberkomplexe in Summe positiv geladen, was für die sonst anionischen Clustereinheiten selten zu beobachten ist. Die Ladung wird durch Nitrat-Anionen kompensiert, die durch den Einsatz von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Edukt in die finale Struktur integriert wurden. Aufgrund der Größe der Hg^{2+} -Kationen kommt es zu einer Verzerrung des sonst planaren cyclam-Liganden, was in einer verzerrt quadratisch pyramidalen Koordinationsgeometrie um Hg^{2+} resultiert. Die Cluster-Ionen werden von einem Netzwerk aus Wasser-Molekülen und Nitrat-Anionen umgeben und stabilisiert. Es handelt sich bei dieser Verbindung um das erste Polyoxoniobat, in das Hg^{2+} -Kationen integriert werden konnten.

Republished with permission of Zeitschrift für Naturforschung B, *A hexaniobate expanded by six $[\text{Hg}(\text{cyclam})]^{2+}$ complexes via Hg-O bonds yields a positively charged polyoxoniobate cluster*, Philipp Müscher-Polzin, Christian Näther and Wolfgang Bensch, Band 75, Heft 1-2, Seiten 233-237, **2020**, eISSN 1865-7117, ISSN 0932-0776, DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-2019-0171>; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc. © 2020 Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston.

Preliminary communication

Philipp Müscher-Polzin, Christian Näther and Wolfgang Bensch*

A hexaniobate expanded by six [Hg(cyclam)]²⁺ complexes via Hg–O bonds yields a positively charged polyoxoniobate cluster

<https://doi.org/10.1515/znb-2019-0171>

Received October 28, 2019; accepted November 19, 2019

Abstract: The room temperature reaction of $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cyclam (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) and $\text{K}_8\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ in a mixture of H_2O and DMSO led to crystallization of the novel compound $[\{\text{Hg}(\text{cyclam})\}_6\text{Nb}_6\text{O}_{19}](\text{NO}_3)_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$, which is the first mercury containing polyoxoniobate. The structure consists of a $\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}^{8-}$ cluster core which is expanded by six $[\text{Hg}(\text{cyclam})]^{2+}$ complexes via Hg– μ_2 –O–Nb bond formation. The title compound contains a positively charged polyoxoniobate cluster. The crystal water molecules form small aggregates by O–H...O hydrogen bonding which are joined into larger aggregates by N–O...H–O hydrogen bonding integrating the nitrate anions.

Keywords: crystal structure; cyclam ligands; mercury; polyoxoniobates (PONbs); room temperature synthesis.

Dedicated to: Professor Dr. h.c. mult. Arndt Simon on the occasion of his 80th birthday.

1 Introduction

Polyoxometalates (POMs) of group 5 and group 6 cations are intensively investigated due to their pronounced structural variety, partially unusual properties and potential applications in several scientific and technological areas [1–11]. Polyoxoniobates (PONbs) are a sub-class of POMs featuring mainly the Lindqvist $\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}$ [12–15] or Keggin clusters $\{\text{XNb}_{12}\text{O}_{40}\}$ (X = Si, Ge) [16–19]. Using

$\text{K}_8\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_7\{\text{HNb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ [12, 20] as precursors large PONb clusters were prepared, like, e.g. $\{\text{Nb}_{12}\text{O}_{40}\}$ [21, 22], $\{\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}\}$ [23], $\{\text{Nb}_{18}\text{O}_{54}\}$ [19, 24], $\{\text{Nb}_{24}\text{O}_{72}\}$ [25, 26], $\{\text{Nb}_{27}\text{O}_{76}\}$ [27], $\{\text{Nb}_{31}\text{O}_{93}(\text{CO}_3)\}$ [27], $\{\text{Nb}_{32}\text{O}_{96}\}$ [26], $\{\text{Nb}_{52}\text{O}_{150}\}$ [28], $\{\text{Nb}_{114}\text{O}_{316}\}$ [28] and $\{\text{Nb}_{288}\text{O}_{768}(\text{OH})_{48}(\text{CO}_3)_{12}\}$ [29]. In addition, the PONbs could be chemically modified as observed in $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ [30] (bipy = 2,2'-bipyridine), $\text{K}_{10}[(\text{Nb}_6\text{O}_{19})\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$ [31], $\text{K}_5[\text{H}_2\text{AgNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ [32], $\text{K}_5[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cyclam})]_{1.5}[\text{Cu}(\text{cyclam})][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{cyclam})]_2\text{HSiNb}_{18}\text{O}_{54}(\text{NO}_3)_3 \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$ [33], $[\text{Ni}(\text{cyclam})]_4[\text{Ti}_2\text{Nb}_9\text{O}_{26}]_n \cdot \sim 28n \text{H}_2\text{O}$ [34] or $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{cyclam})]_2[\text{HTiNb}_9\text{O}_{26}] \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$ [35].

To further chemically modify PONb clusters, transition metal complexes offering free binding sites are attractive components offering functionalities for bond formation to oxygen atoms of the cluster anion. Hence, we hypothesized that complexes with the cyclam ligand are suitable candidates because the axial positions are either unoccupied or often contain labile ligands, that can easily be replaced by other ligands. In a preliminary study we selected $[\text{Hg}(\text{cyclam})]^{2+}$ considering its large stability constant ($\log \beta = 23.0$) [36]. Reacting $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cyclam and $\text{K}_8\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ in a H_2O -DMSO mixed solvent afforded crystallization of $[\{\text{Hg}(\text{cyclam})\}_6\text{Nb}_6\text{O}_{19}](\text{NO}_3)_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ which consists of a rarely encountered positively charged PONb cluster. Here we report the synthesis and crystal structure of this compound.

2 Results and discussion

The compound $[\{\text{Hg}(\text{cyclam})\}_6\text{Nb}_6\text{O}_{19}](\text{NO}_3)_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with all atoms except one O atom located on a general position. The unique Nb^{5+} cations are surrounded by six O^{2-} anions to form NbO_6 octahedra, which share common edges yielding the well-known Lindqvist cluster anion (Fig. 1). Three

*Corresponding author: Wolfgang Bensch, Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth-Straße 2, Kiel 24118, Germany, Fax: +49-431-8801520, E-mail: wbensch@ac.uni-kiel.de

Philipp Müscher-Polzin and Christian Näther: Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth-Straße 2, Kiel 24118, Germany

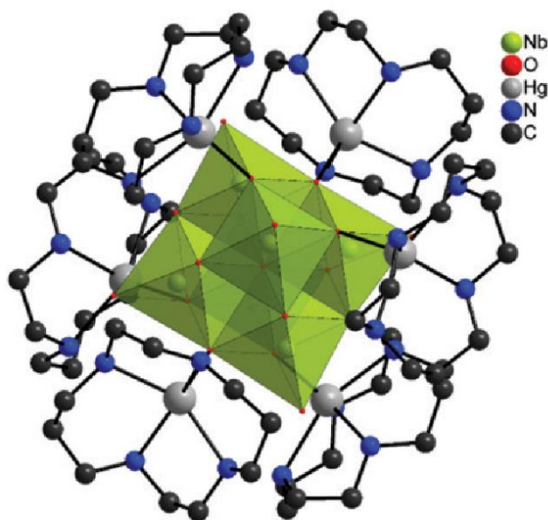


Fig. 1: View of the crystal structure of the cluster $\{[\text{Hg}(\text{cyclam})]_6\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}^{4+}$. H atoms are not shown for clarity.

types of Nb–O bonds can be distinguished: terminal Nb=O_i bonds between 1.755(6) and 1.779(7) Å, Nb–μ₂-O bridging bonds from 1.953(6) to 2.039(6) Å and Nb–μ₆-O bridging bonds ranging from 2.3686(8) to 2.3835(7) Å (Table S1; Supporting information available online). The bond valence sum analysis confirms an oxidation state 5+ with values between 5.01 and 5.09 (average: 5.06) for the niobium atom (Table S2). The three crystallographically independent Hg²⁺ cations are pentacoordinated by four N atoms of the cyclam ligand and one μ₂-O atom of the heptaniobate anion (Fig. 2). The resulting polyhedra are severely distorted rectangular pyramids with the Hg²⁺ cations residing above the plane formed by the four N atoms of the cyclam ligand. This distortion is not unexpected, since the optimal ionic radius to coordinate

a cation in a square-planar fashion for this ligand lies between 0.65 and 0.7 Å, which is exceeded by Hg²⁺ ($r_{\text{Hg}^{2+}}$ for CN = 4: 1.10 Å) [37, 38].

The Hg–N bonds range from 2.294(8) to 2.391(9) Å with corresponding N–Hg–N *cis*-angles between 77.2(3) and 95.3(3)° and N–Hg–N *trans*-angles ranging from 126.8(3) to 155.5(3)° (Table S3) matching the values for other [Hg(cyclam)]²⁺ complexes [38, 39]. The Hg–O bond lengths are between 2.235(6) and 2.259(6) Å (Table S3). The corresponding N–Hg–O angles are between 98.6(3) and 131.4(3)° (Table S3).

Using the minimal bonding ellipsoid approach [40] the calculated volumes of the polyhedra are 52.07 Å³ (Hg1), 50.56 Å³ (Hg2), and 50.61 Å³ (Hg3). The shape parameter *S* indicating deviations from a sphere are 0.006 (Hg1), 0.078 (Hg2), and 0.027 (Hg3). According to these values all polyhedra are axially stretched, which is most pronounced for the polyhedron containing Hg2. The [Nb₆O₁₉]⁸⁻ anion is expanded by the six Hg²⁺ centred complexes yielding a $\{[\text{Hg}(\text{cyclam})]_6\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}^{4+}$ moiety (Figs. 1 and 2). The positive charge is compensated by NO₃⁻ anions. The $\{[\text{Hg}(\text{cyclam})]_6\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}^{4+}$ molecules are arranged in a layer like fashion with the stacking sequence ...ABAB... (Fig. 3, top).

The clusters are linked to the water molecules by intermolecular N–H...O hydrogen bonds between the amino hydrogen atoms of the cyclam ligands and the water oxygen atoms that act as acceptors (Fig. 3: bottom and Table S4). These H₂O molecules are further connected via additional water molecules to the NO₃⁻ anions by intermolecular N–O...H–O hydrogen bonding (Fig. 3: bottom). The O–H...O angles are close to linearity indicative for strong interactions (Table S4). For some of the water molecules not all hydrogen atoms could be located but if O...O distances below 3.04 Å are considered (Table S5), water clusters can be identified that

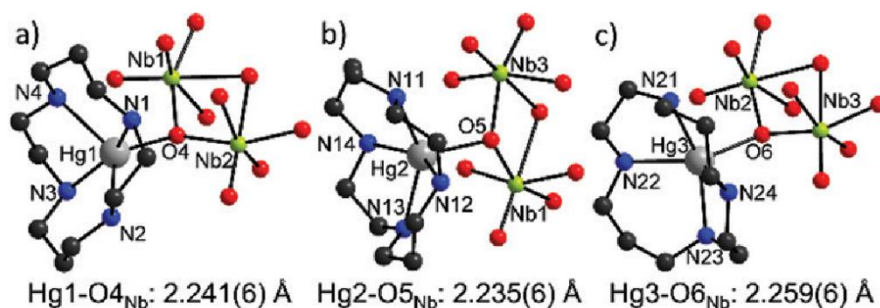


Fig. 2: Coordination environments of the niobium and mercury atoms; the Hg–O bond lengths of the peripheral complex units are given; hydrogen atoms are omitted for clarity and only selected atoms are labelled.

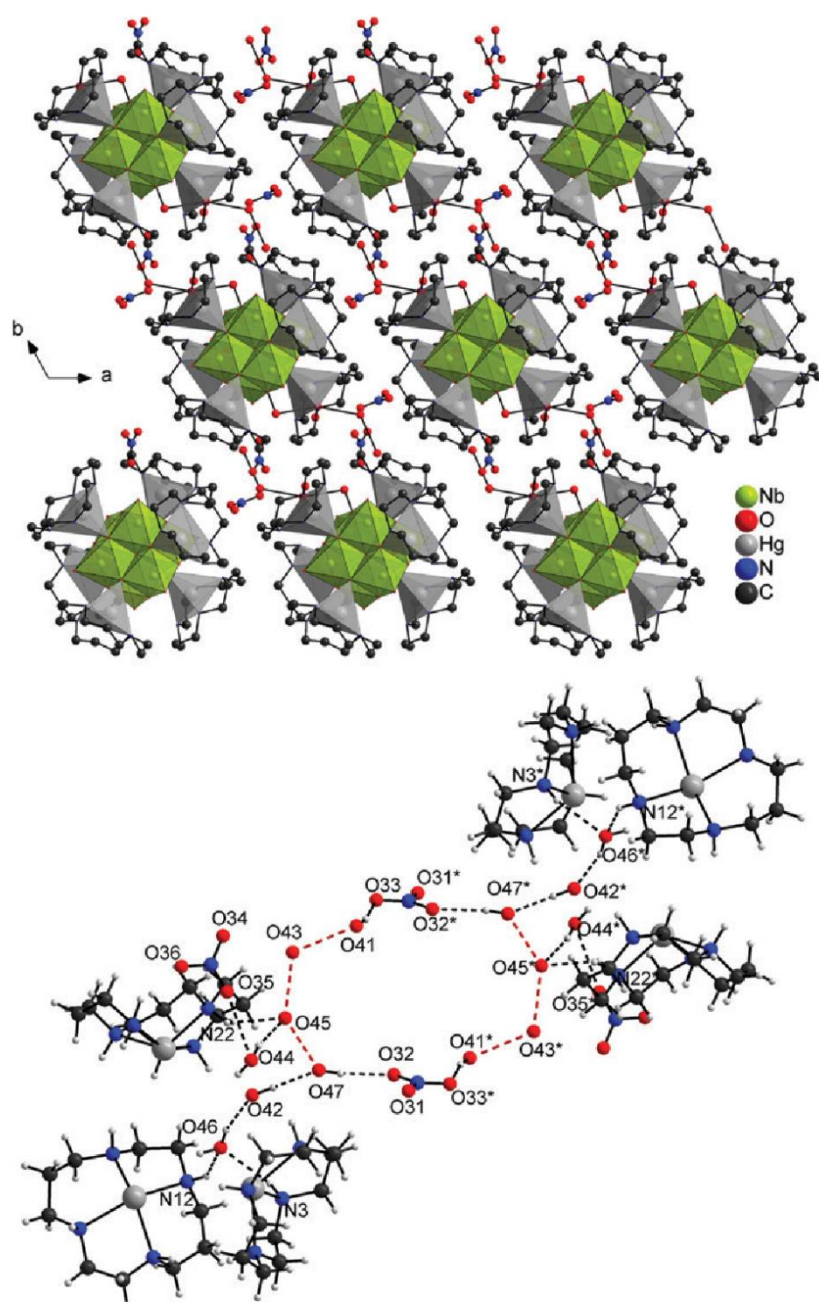


Fig. 3: Top: Crystal structure of the title compound as viewed along the crystallographic *c* axis. Bottom: Hydrogen bonding network with labelling of selected atoms. Intermolecular N–H...O and O–H...O hydrogen bonding shown as black and intermolecular O...O distances as red dashed lines. Please note that not all O–H hydrogen atoms were located. Symmetry code for the generation of equivalent atoms: * $-x, -y+1, -z+1$.

can be described as D₆ according to the nomenclature given in Refs. [41–43]. There are additional intermolecular C–H...O interactions between C–H hydrogen atoms

and water molecules but also intramolecular C–H...O and C–H...N hydrogen bonds within the clusters that might stabilize the structure (Table S4).

3 Experimental section

3.1 Single crystal structure determination

Data collection was performed using an IPDS-2 diffractometer from STOE & Cie using MoK α radiation. The data was corrected for absorption. The structure was solved with SHELXT [44] and refinement was carried out with SHELXL-2018 [45]. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The carbon-bound H atoms were positioned with idealized geometry and were refined isotropically with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ using a riding model. Some of the oxygen-bound H atoms were located in difference maps, their bond lengths set to ideal values and finally refined isotropically with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{O})$ using a riding model. The oxygen-bound H atoms that could not be located were considered in the calculation of the formula and the molecular weight. Selected crystal data and details of the structure refinement can be found in Table S6.

CCDC 1960903 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

3.2 Synthesis

For the syntheses all chemicals were used as purchased without further purification ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$: H. C. Starck; $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Fluka, >97%; cyclam: Acros organics, 98%; KOH: Grüssing, 85%; dimethylsulfoxide (DMSO): Grüssing, 99%). The precursor $\text{K}_8\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ was synthesized by adding 13.3 g Nb_2O_5 slowly to a melt of 26 g KOH in a nickel crucible. After heating for 30 min the mixture was dissolved in 100 mL of water, filtered off and the volume of the filtrate was reduced to 50 mL. This solution was stored at 4°C and within 1 day colourless crystals of $\text{K}_8\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ were obtained. For the preparation of the title compound, 6.1 mg cyclam and 10.3 mg $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.03 mmol) were dissolved in a mixture of 0.1 mL DMSO and 1.9 mL H_2O in a 5 mL snap-cap vial. 13.7 mg $\text{K}_8\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ (0.009 mmol) were dissolved in 1 mL H_2O and added to the first solution. After shaking the mixture the pH value was 11.1. The cap was perforated allowing slow evaporation of the solvents. After a few weeks colourless crystals were obtained in a low yield of about 6% based on Nb. The crystals were filtered, washed with EtOH and dried.

References

- [1] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34–48.
- [2] K. Y. Monakhov, W. Bensch, P. Kögerler, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8443–8483.
- [3] D.-L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736–1758.
- [4] C. Streb, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1651–1659.
- [5] A. Bijelic, M. Aureliano, A. Rompel, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1153–1169.
- [6] M. Nyman, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8049–8058.
- [7] M. Ammam, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 6291.
- [8] N. I. Gumerova, A. Rompel, *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 4893.
- [9] A. Wutkowski, C. Näther, P. Kögerler, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3280–3284.
- [10] U. Warzok, L. K. Mahnke, W. Bensch, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 1405–1419.
- [11] L. K. Mahnke, A. Kondinski, U. Warzok, C. Näther, J. van Leusen, C. A. Schalley, K. Y. Monakhov, P. Kögerler, W. Bensch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2972–2975.
- [12] M. Nyman, T. M. Alam, F. Bonhomme, M. A. Rodriguez, C. S. Frazer, M. E. Welk, *J. Clust. Sci.* **2006**, *17*, 197–219.
- [13] T. Ozeki, T. Yamase, H. Naruke, Y. Sasaki, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 409–410.
- [14] T. M. Anderson, S. G. Thoma, F. Bonhomme, M. A. Rodriguez, H. Park, J. B. Parise, T. M. Alam, J. P. Larentzos, M. Nyman, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 719–723.
- [15] T. M. Alam, M. Nyman, B. R. Cherry, J. M. Segall, L. E. Lybarger, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5610–5620.
- [16] M. Nyman, F. Bonhomme, T. M. Alam, J. B. Parise, G. M. B. Vaughan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2787–2792.
- [17] F. Bonhomme, J. P. Larentzos, T. M. Alam, E. J. Maginn, M. Nyman, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1774–1785.
- [18] M. Nyman, F. Bonhomme, T. M. Alam, M. A. Rodriguez, B. R. Cherry, J. L. Krumhansl, T. M. Nenoff, A. M. Sattler, *Science* **2002**, *297*, 996–998.
- [19] Y. Hou, M. Nyman, M. A. Rodriguez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12514–12517.
- [20] M. Filowitz, R. K. C. Ho, W. G. Klemperer, W. Shum, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 93–103.
- [21] G. Guo, Y. Xu, J. Cao, C. Hu, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9411–9413.
- [22] P. A. Abramov, M. N. Sokolov, *J. Struct. Chem.* **2017**, *58*, 1411–1417.
- [23] P. A. Abramov, A. T. Davletgildeeva, M. N. Sokolov, *J. Clust. Sci.* **2017**, *28*, 735–744.
- [24] Y. Hou, T. M. Alam, M. A. Rodriguez, M. Nyman, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6004–6006.
- [25] Z.-L. Wang, H.-Q. Tan, W.-L. Chen, Y.-G. Li, E.-B. Wang, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9817–9831.
- [26] P. Huang, C. Qin, Z.-M. Su, Y. Xing, X.-L. Wang, K.-Z. Shao, Y.-Q. Lan, E.-B. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14004–14010.
- [27] R. Tsunashima, D.-L. Long, H. N. Miras, D. Gabb, C. P. Pradeep, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 113–116.
- [28] L. Jin, Z.-K. Zhu, Y.-L. Wu, Y.-J. Qi, X.-X. Li, S.-T. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16288–16292.
- [29] Y.-L. Wu, X.-X. Li, Y.-J. Qi, H. Yu, L. Jin, S.-T. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8572–8576.

- [30] J. Niu, X. Fu, J. Zhao, S. Li, P. Ma, J. Wang, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 3110–3119.
- [31] Z. Liang, D. Zhang, Q. Liu, P. Ma, J. Niu, J. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *54*, 19–20.
- [32] H. Wang, Z. Liang, Q. Liu, D. Zhang, J. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *61*, 157–159.
- [33] J. Dopta, D.-C. Krause, C. Näther, W. Bensch, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 4130–4139.
- [34] J. Dopta, S. Grzanna, C. Näther, W. Bensch, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 15103–15113.
- [35] J. Dopta, A.-L. Hansen, N. Pienack, L. K. Mahnke, H. Reinsch, M. Etter, C. Näther, W. Bensch, *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 5743–5750.
- [36] M. Kodama, E. Kimura, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2335–2338.
- [37] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751–767.
- [38] N. W. Alcock, E. H. Curson, N. Herron, P. Moore, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1987–1993.
- [39] M. R. Burke, M. F. Richardson, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *69*, 29–35.
- [40] J. Cumby, J. P. Attfield, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14235.
- [41] L. Infantes, S. Motherwell, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 454.
- [42] L. Infantes, J. Chisholm, S. Motherwell, *CrystEngComm* **2003**, *5*, 480.
- [43] L. Infantes, L. Fábián, W. D. S. Motherwell, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 65–71.
- [44] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, *A71*, 3–8.
- [45] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, *C71*, 3–8.

Supplementary Material: The online version of this article offers supplementary material (<https://doi.org/10.1515/zn-2019-0171>).

3.2 Abfangen des Heptaniobat-Anions $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}^{9-}$ durch Bildung kovalenter Bindungen: Synthese, Kristallstruktur und ausgewählte Eigenschaften von $\{[\text{Fe}(\text{cyclam})]_3\text{Nb}_7\text{O}_{22}\} \cdot \approx 19 \text{ H}_2\text{O}$

Zusammenfassung der Publikation „Capturing the Heptaniobate $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}^{9-}$ Anion by Covalent Bond Formation: Synthesis, Crystal Structure, and Selected Properties of $\{[\text{Fe}(\text{cyclam})]_3\text{Nb}_7\text{O}_{22}\} \cdot \approx 19 \text{ H}_2\text{O}$ “

Die Verbindung $\{[\text{Fe}(\text{cyclam})]_3\text{Nb}_7\text{O}_{22}\} \cdot \approx 19 \text{ H}_2\text{O}$ konnte durch die Reaktion von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$, cyclam und $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur hergestellt werden. Mit dieser Verbindung wurde das erste Mal der Heptaniobat-Cluster $[\text{Nb}_7\text{O}_{22}]^{9-}$ als isolierte Einheit synthetisiert. In anderen Polyoxoniobat-Verbindungen wurde dieses Strukturmotiv nur in größeren Clustern als primäre Baueinheit beobachtet. Die Struktur des $[\text{Nb}_7\text{O}_{22}]^{9-}$ -Anions besteht aus dem Hexaniobat-Anion erweitert durch einen siebten NbO_6 -Oktaeder. Die terminalen O^{2-} -Anionen sind reaktiv. Durch die kovalente Anbindung von $[\text{Fe}(\text{cyclam})]^{3+}$ -Komplexen über Fe-O-Nb-Brücken konnte das Heptaniobat-Anion stabilisiert werden. Der cyclam-Ligand weist eine ausgeprägte Verzerrung auf, so dass N- und O-Atome in *trans*-Position zueinanderstehen. Der neue Cluster konnte *in-situ* aus der Hexaniobat-Einheit durch gezielte Variation des pH-Wertes in einen Bereich von 9.8 bis 11.2 erhalten werden. In der Kristallstruktur sind Kanäle vorhanden, in denen Wassermoleküle lokalisiert sind, welche thermisch entfernt werden können, wodurch eine strukturelle Umwandlung stattfindet.

Republished with permission of Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, *Capturing the Heptaniobate $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}^{9-}$ Anion by Covalent Bond Formation: Synthesis, Crystal Structure, and Selected Properties of $\{[\text{Fe}(\text{cyclam})]_3\text{Nb}_7\text{O}_{22}\} \cdot \approx 19 \text{ H}_2\text{O}$* , Philipp Müscher-Polzin, Christian Näther and Wolfgang Bensch, **2020**, 646, 193-198, DOI: <https://doi.org/10.1002/zaac.201900276>; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc. © 2020 The Authors. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Capturing the Heptaniobate $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}^{9-}$ Anion by Covalent Bond Formation: Synthesis, Crystal Structure, and Selected Properties of $\{\text{[Fe(cyclam)]}_3\text{Nb}_7\text{O}_{22}\} \cdot \approx 19 \text{ H}_2\text{O}$

Philipp Müscher-Polzin,^[a] Christian Näther,^[a] and Wolfgang Bensch^{*[a]}

Dedicated to Prof. Dr. Hans-Jörg Deiseroth on the Occasion of his 75th Birthday

Abstract. The new compound $\{\text{[Fe(cyclam)]}_3\text{Nb}_7\text{O}_{22}\} \cdot \approx 19 \text{ H}_2\text{O}$ (**1**) was synthesized at room temperature reacting aqueous solutions of $\text{K}_8\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ and cyclam (1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane). In the crystal structure the heptaniobate $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}^{9-}$ anion is observed which is expanded by three [Fe(cyclam)]^{3+} complexes, thus suppressing further condensations into larger aggregates. The complexes are solely bound to the three terminal O^{2-} anions of the NbO_6 octahedron which expands the hexaniobate $\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}^{8-}$ anion to

form the heptaniobate cluster. The two O atoms in the FeN_4O_2 octahedron are in *cis* position leading to a severe distortion of the cyclam ligand with one of the $\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--N--CH}_2\text{--CH}_2$ fragments being rotated by about 90° . The $\{\text{[Fe(cyclam)]}_3\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}$ units are arranged to form channels which host the crystal water molecules. The crystal water molecules can be removed by thermal treatment. Storing the sample on air the pristine sample is recovered.

Introduction

Polyoxometalates (POMs) are characterized by a large variety of cluster architectures and chemical compositions with mainly MO_6 octahedra as primary building units for $\text{M} = \text{Nb}$, Ta , Mo , and W , whereas for $\text{M} = \text{V}$ octahedra and rectangular pyramids VO_5 are observed.^[1–3] Polyoxoniobates (PONb) are a sub-class of POMs and the structural chemistry is dominated by the hexaniobate $\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}^{8-}$ ^[4,5] and the decaniobate $\{\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}\}^{6-}$ ^[2,6] anion. The formation of these species strongly depends on the pH value and an important property is the charge density of the different clusters.^[1] The hexaniobate shows the highest charge density among all PONbs (0.32)^[1] and is therefore more stable at strong basic pH values (>12).^[7] Applying ESI-MS investigations to follow the conversion of the decaniobate anion into the hexaniobate anion, an intermediate could be detected and was identified as the $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}^{9-}$ cluster.^[8]

In recent studies, the conversion into the $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}$ moiety could be induced by adding an alkali metal salt into a solution of the $\{\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}\}^{6-}$ cluster even at nearly neutral pH.^[9] The structure of the $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}^{9-}$ cluster can be described as a Lindqvist anion with one additional $[\text{NbO}_6]$ octahedron sharing one

face of the super-octahedron of the hexaniobate.^[1] The rare occurrence of this cluster can be explained through its lower stability due to three extra terminal oxygen atoms at the seventh octahedron^[1,7,10] and the higher reactivity of these terminal O^{2-} anions.^[11] Hence, condensation of the heptaniobate anion to form larger clusters or interconnection via Cu--O--Nb bridges is always observed.^[7] Despite the high charge density of the heptaniobate anion (0.31),^[11] which is similar to that of the hexaniobate anion, compounds featuring this cluster can be synthesized in a relatively wide pH value range of 9 to 11.^[11]

Recently the $\{\text{Nb}_{14}\text{O}_{28}\}$ cluster was reported representing the smallest one containing two condensed heptaniobate units. The dimeric anion was identified in the compound $\text{Li}_{10}(\text{TMA})\text{H}_3[\text{Nb}_{14}\text{O}_{40}(\text{O}_2)_2] \cdot 31 \text{ H}_2\text{O}$ (Figure 1a).^[7] An even larger cluster with the composition $\{\text{Nb}_{24}\text{O}_{72}\}$ contains three $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}$ units that are interconnected by three $[\text{NbO}_6]$ octahedra, resulting in a ring like structure of alternating $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}$ units and $[\text{NbO}_6]$ octahedrons (Figure 1b). Often a cation is found in the middle of this trimeric cluster, which stabilizes this structural motif. Representative examples composed of the $\{\text{Nb}_{24}\text{O}_{72}\}$ unit are $[\text{Cu}(\text{en})_2]_{11}\text{K}_4\text{Na}_2[\text{KNb}_{24}\text{O}_{72}\text{H}_9]_2 \cdot 120 \text{ H}_2\text{O}$,^[12] $[\text{Cu}(\text{en})_2]_3[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]_9[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\{[\text{KNb}_{24}\text{O}_{72}\text{H}_{10.25}]\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_2\{\text{Cu}_3(\text{en})_3(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Na}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_8\}\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_4\}_6\} \cdot 144 \text{ H}_2\text{O}$,^[11] $[\text{Cu}(\text{en})_2]_3[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]_{1.5}[\text{K}_{0.5}\text{Nb}_{24}\text{O}_{72}\text{H}_{14.5}]_2 \cdot 25 \text{ H}_2\text{O}$,^[13] $\text{KNa}_2[\text{Nb}_{24}\text{O}_{72}\text{H}_{21}] \cdot 38 \text{ H}_2\text{O}$,^[14] and $\text{K}_{12}[\text{Nb}_{24}\text{O}_{72}\text{H}_{21}]_4 \cdot 107 \text{ H}_2\text{O}$,^[14] which always contain a K^+ cation located in the middle of the ring (Figure 1b). It is also possible to incorporate ethylene diammonium cations (H_2en^{2+}) inside the ring as exemplified in $(\text{H}_2\text{en})_{1.25}[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_4[\text{Nb}_{24}\text{O}_{72}\text{H}_{21.5}] \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ ^[11] or $(\text{H}_2\text{en})_6[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]_3\{[\text{Nb}_{24}\text{O}_{72}\text{H}_9]\{\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_2\} \cdot 66 \text{ H}_2\text{O}$.^[14] A further expansion is observed in the $\{\text{Nb}_{32}\text{O}_{96}\}$ cluster where four $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}$ units are connected in a ring shaped manner by $[\text{NbO}_6]$ octahedra (Figure 1c). Inside the tetrameric moiety no guests are located due to the limited void

* Prof. Dr. W. Bensch
E-Mail: wbensch@ac.uni-kiel.de

[a] Institute of Inorganic Chemistry
Christian-Albrechts-University of Kiel
Max-Eyth-Straße 2
24118 Kiel, Germany

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201900276> or from the author.

© 2020 The Authors. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

space.^[14] The compound $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_9]_2\{[\text{Na}_4\text{K}_6(\text{H}_2\text{O})_{10}][\text{Cr}_{2.5}\text{Nb}_{27.5}\text{O}_{66}(\text{OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_2]_2\} \cdot \approx 100 \text{ H}_2\text{O}$ ^[15] features the tetrameric unit with some Nb^{5+} cations being substituted by Cr^{3+} cations, and these units are interconnected by only two instead of four $[\text{Nb}/\text{CrO}_6]$ octahedra.

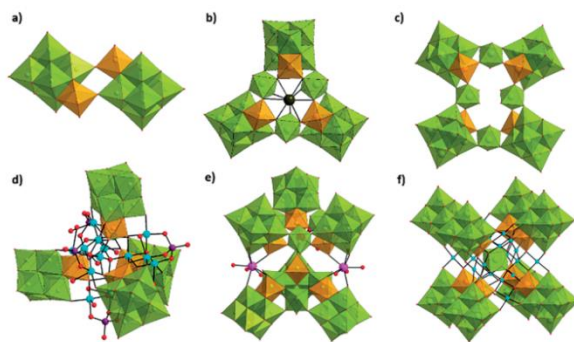


Figure 1. Polyhedral representations of structures of compounds containing the $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}$ moiety. (a) The dimeric $\{\text{Nb}_{14}\text{O}_{40}\}$ cluster; (b) the trimeric $\{\text{Nb}_{24}\text{O}_{72}\}$ cluster with a K^+ cation in the middle of the ring;^[12] (c) the $\{\text{Nb}_{32}\text{O}_{96}\}$ cluster with an empty ring;^[14] (d) the $\{\text{Nb}_{28}\text{O}_{109}\}$ unit with a network of copper, arsenic and oxygen ions joining four heptaniobate units;^[16] (e) the dimer of the $\{\text{Nb}_{24}\text{O}_{72}\}$ cluster connected by europium ions leading to a $\{\text{Nb}_{48}\text{O}_{138}\}$ cluster;^[17] (f) eight $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}$ moieties linked by Cu^{2+} ions forming $\text{K}_{12}\text{Na}[\text{H}_{23}\text{Nb}_8\text{O}_8\text{Cu}_{24}(\text{Nb}_7\text{O}_{22})_8] \cdot 81 \text{ H}_2\text{O}$.^[10] Color code: Niob centered polyhedra in lime and the additional $[\text{NbO}_6]$ octahedron of the $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}$ cluster highlighted in orange, O in red, Cu in blue, Eu in pink, K in dark green and As in violet.

A different structural motif containing the $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}$ cluster is found in the compounds $\text{Na}_{14}\text{K}_7\text{H}_5\{\text{As}_4\text{Cu}_4[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]_{12}\text{Nb}_{28}\text{O}_{109}\} \cdot 37.5\text{H}_2\text{O}$ ^[16] or $\text{Li}_{14}[(\text{Nb}_7\text{O}_{22}\text{H}_2)_4(\text{UO}_2)_7(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 65 \text{ H}_2\text{O}$.^[7] where four $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}$ units are linked in a tetrahedral-like manner by Cu, As and O atoms or U and O atoms (Figure 1d). Dimerization of two $\{\text{Nb}_{24}\text{O}_{72}\}$ moieties leads to formation of the $\{\text{Nb}_{48}\text{O}_{138}\}$ cluster, which was observed in $(\text{CN}_3\text{H}_7)_3\text{K}_3\text{H}_{17} \{ \text{Eu}_3(\text{H}_2\text{O})_9\text{Nb}_{48}\text{O}_{138}(\text{H}_2\text{O})_6 \} \cdot 40 \text{ H}_2\text{O}$ ^[17] (Figure 1e) and $\text{Li}_{15}(\text{TMA})_2[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Nb}_{46}(\text{UO}_2)_2\text{O}_{136}\text{H}_8(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 41 \text{ H}_2\text{O}$.^[7] Larger structures consist of eight $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}$ moieties interconnected by Cu and O atoms, as reported for $\text{K}_{12}\text{Na}_4[\text{H}_{23}\text{NaO}_8\text{Cu}_{24}(\text{Nb}_7\text{O}_{22})_8] \cdot 106 \text{ H}_2\text{O}$,^[11] $\text{K}_{16}\text{Na}_{12}[\text{H}_9\text{Cu}_{25.5}\text{O}_8(\text{Nb}_7\text{O}_{22})_8] \cdot 73.5\text{H}_2\text{O}$,^[11] or $\text{K}_{12}\text{Na}[\text{H}_{23}\text{Nb}_8\text{O}_8\text{Cu}_{24}(\text{Nb}_7\text{O}_{22})_8] \cdot 81 \text{ H}_2\text{O}$ (Figure 1f).^[10] We note that in the compound $\text{Na}_{18}[\text{Nb}_{48}\text{V}_8(\text{OH})_{30}\text{O}_{130}] \cdot 33 \text{ H}_2\text{O}$ one Nb^{5+} cation in the $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}$ moiety is exchanged by a V^{4+} cation without changing the cluster architecture.^[18]

This survey shows that the $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}$ moiety is always observed in structures, which are characterized by larger structural units composed of interconnected or polymerized heptaniobate units. To prevent interconnection and polymerization it is necessary to shield the cluster anion by e.g. transition metal complexes that form bonds to the O^{2-} anions of the octahedron attached to the hexaniobate anion. For this purpose the tetradentate cyclam ligand is of advantage because complexes with this ligand are more stable compared to those with mono or bidentate ligands. In addition, the unoccupied axial positions

of complexes with cyclam allow coordination to the PONb cluster. Here we present the first isolated heptaniobate cluster expanded by Nb–O–Fe bonds to three $[\text{Fe}(\text{cyclam})]^{3+}$ complexes, namely $\{[\text{Fe}(\text{cyclam})]_3\text{Nb}_7\text{O}_{22}\} \cdot \approx 19 \text{ H}_2\text{O}$ (**I**). The synthesis, crystal structure and selected properties are discussed in this contribution.

Results and Discussion

Crystal Structure

$\{[\text{Fe}(\text{cyclam})]_3\text{Nb}_7\text{O}_{22}\} \cdot \approx 19 \text{ H}_2\text{O}$ (**I**) crystallizes in the cubic space group $P2_13$ with 4 formula units per unit cell. The asymmetric unit consists of three unique Nb, eight O atoms, and one Fe atom as well as of one crystallographically independent cyclam ligand. All atoms are located on general positions except one Nb and one O atom that are located on a threefold rotation axis. The structure of the central cluster is composed by edge-sharing of six NbO_6 octahedra (Lindqvist cluster) with a seventh NbO_6 octahedron sharing three edges with the central moiety thus generating the heptaniobate cluster $[\text{Nb}_7\text{O}_{22}]^{9-}$ (Figure 2). Four types of Nb–O bonds can be distinguished: a $\text{Nb}=\text{O}_{\text{term}}$ bond at 1.773(7) Å, $\text{Nb}-\mu_2\text{O}-\text{M}$ (M = Fe, Nb) bridging bonds between 1.830(6) and 2.037(6) Å, $\text{Nb}-\mu_3\text{O}-\text{Nb}$ bridging bonds in the range 2.082(5)–2.146(5) Å, and $\text{Nb}-\mu_6\text{O}$ bonds from 2.313(5) to 2.424(5) Å (Table S1, Supporting Information). All these values are in good accordance with literature values of similar structures despite the fact that isolated $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}$ cluster anions were never observed before.^[10,11,19] The BVS analysis (Table S2, Supporting Information) yield +5 for Nb (range: 4.89 to 5.08; average: 5.01) and +3 for Fe.^[20] We note that no reasonable R_0 and b values for N atoms of amino ligands are available. Nevertheless, BVS. yields 2.75 for Fe with the higher occupancy and 3.26 for Fe with the lower occupancy of 3.26, and on average a value of +3 is obtained.

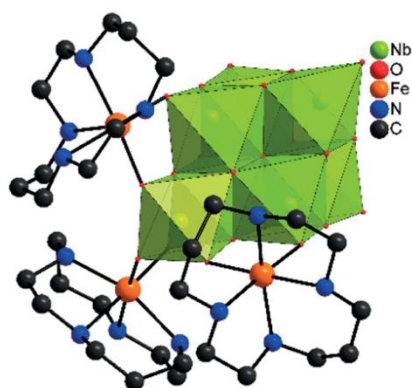


Figure 2. View of the $\{[\text{Fe}(\text{cyclam})]_3\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}$ cluster. The hydrogen atoms, the crystal water molecules, and the disorder of the cyclam ligands are omitted for clarity.

The $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}^{9-}$ cluster is expanded by three $[\text{Fe}(\text{cyclam})]^{3+}$ complexes by Fe–O bond formation to the three terminal O atoms of the NbO_6 octahedron attached to the Lindqvist cluster

core and to three terminal O atoms of the hexaniobate core (Figure 2), i.e. the two O atoms in the FeNb_4O_2 octahedron are in *cis* position.

The cyclam ligand in the $[\text{Fe}(\text{cyclam})]^{3+}$ complex is disordered (Figure S2, Supporting Information) and in the following, the geometric parameters for the cyclam ligand with larger occupancy are discussed (see Table S3 for all parameters, Supporting Information). Caused by the coordination mode, the cyclam molecule is strongly distorted so that two N and O atoms are in *trans* position with N–Fe–O angles of $175.8(4)$ and $177.4(4)^\circ$ (Table S3, Figure 3). In most cases, the cyclam ligand is coordinated in planar mode but here one of the $\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--N--CH}_2\text{--CH}_2$ fragments is rotated by about 90° (Figure 3).^[2] This kind of coordination was already reported for this ligand in some Fe centered complexes.^[21–23] The Fe–O bond length are between $1.873(6)$ and $1.945(6)$ Å and the Fe–N bonds are at $2.13(3)$ – $2.224(14)$ Å. These data are in good agreement with that in complexes containing Fe^{3+} in the high spin state.^[21–25] The N–Fe–N *cis*-angles are between $80.5(5)$ and $91.1(6)^\circ$, the N–Fe–O *cis*-angles range from $86.4(5)$ to $97.8(6)^\circ$, and the N–Fe–N *trans*-angle is $161.3(7)^\circ$ (Table S3). These values are in good agreement with literature data.^[21–23,25]

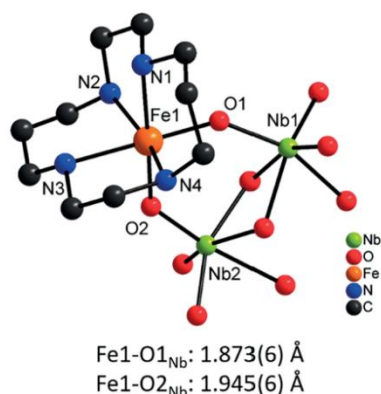


Figure 3. Coordination environment and Fe–O bond length of the complex. Only selected atoms are labeled and hydrogen atoms as well as the disorder of the cyclam ligand are omitted for clarity.

In the crystal structure the $\{[\text{Fe}(\text{cyclam})]_3\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}$ moieties are arranged in a way that channels are formed along $[111]$ (Figure 4).

As mentioned above the crystal water molecules could not be located during crystal structure analysis. The void space was estimated using the program OLEX² [26] giving a solvent accessible space of 1967 Å^3 (Figure S4, Supporting Information). Using the results of the thermogravimetric investigation (see below) ca. 19 H_2O molecules occupy the empty space, i.e. each water molecule occupies about 26 Å^3 which is a reasonable value.

Spectroscopic Investigations

The combined MIR–FIR spectra of compound **I** (Figure S5, assignment Table S4, Supporting Information) show intense

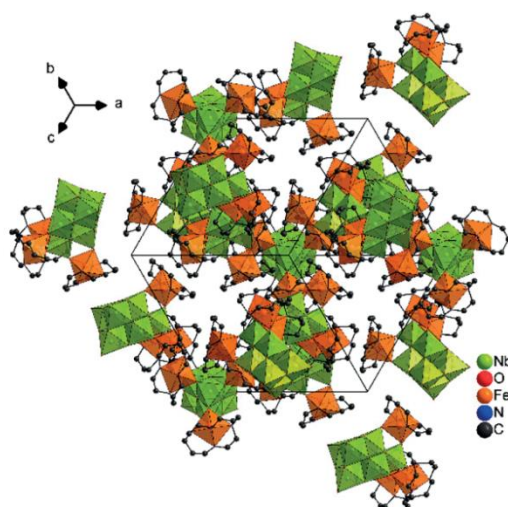


Figure 4. View of the arrangement of the $\{[\text{Fe}(\text{cyclam})]_3\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}$ moieties in the structure of the title compound. The hydrogen atoms and the disorder of the cyclam ligands are omitted for clarity.

absorptions of the $[\text{Fe}(\text{cyclam})]^{3+}$ complex between 2940 and 850 cm^{-1} . The signals of the crystal water molecules occur at 3195 cm^{-1} and at 1643 cm^{-1} . At 430 – 300 cm^{-1} the Fe–N vibrations of the complex are found. Typical absorptions of the cluster anion are located between 900 – 230 cm^{-1} , assigned as Nb=O_i stretching, Nb–O stretching, O–Nb=O_i deformation and Nb–O–Nb deformation vibrations. The values are in good agreement with literature data.^[23,27,28] In the Raman spectrum all prominent resonances can be assigned to modes of the cyclam ligand, Fe–N vibration and Nb–O signals (Figure S6, assignment Table S5, Supporting Information).

For Fe^{3+} in an octahedral environment the following three electronic transitions are expected in the UV/Vis spectrum: ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$, ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{G})$, and ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}(\text{G})$, ${}^4\text{E}_g(\text{G})$.^[29] The experimental spectrum (Figure S7, Supporting Information) is presented as Kubelka–Munk plot^[30] and exhibits only weak signals below ca. 3 eV and a broad absorption at 367 nm (3.38 eV , 27261 cm^{-1}). The shoulder-like feature at 441 nm (2.81 eV , 22664 cm^{-1}) may be caused by the ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{G})$ transition and a small signal at 502 nm (2.47 eV , 19921 cm^{-1}) may be assigned to the ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$ transition. The absorption at 357 nm seems to be too intense for a d–d transition and is most likely a charge-transfer band, and the third d–d transition is hidden under this broad signal.^[27,31] The direct bandgap could be estimated as 4.34 eV via the Tauc square plot (Figure S7).

Thermoanalytical Investigations

The thermogravimetric curve (Figure 5) shows three reasonable resolved mass losses until 600°C .

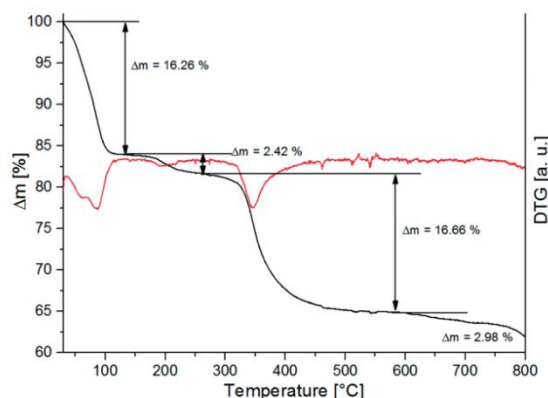


Figure 5. TG (black) and DTG curve (red) of the title compound measured in N_2 atmosphere.

The first mass step of 16.3% up to 140 °C is accompanied by two signals in the DTG curves and can be explained by the removal of ca. 19 H_2O molecules. The second mass loss of 2.4% and the third of 16.7% cannot be unambiguously interpreted. The X-ray powder pattern measured after heating the sample to 800 °C (Figure S8, Supporting Information) indicate that a mixture of two nanocrystalline modifications ($Pbcn$ and $P4_21m$) of $FeNb_2O_6$ has been formed, that additionally might contain an amorphous phase. In a further experiment heating was stopped at 125 °C and an X-ray powder pattern was recorded immediately. In the pattern additional reflections are present indicating a change of the structure. Storing this sample on air for 1d the original sample was recovered as evidenced by the X-ray powder pattern (Figure S9, Supporting Information).

A temperature resolved in-situ X-ray diffraction experiment was performed between room temperature and 125 °C (Figure S10, Supporting Information). From the patterns it seems that the sample starts to lose water near room temperatures. With increasing temperature several reflections of the pristine material disappear and new reflections develop. Above about 60 °C some of the new reflections become smaller indicating crystal growth. A small shift of the reflections to larger scattering angles may be caused by thermal expansion.

Conclusions

In this work, we presented the synthesis and structure of the smallest heptaniobate entity in the structure of the compound $\{[Fe(cyclam)]_3Nb_7O_{22}\} \cdot \approx 19 H_2O$. The $[Nb_7O_{22}]^{9-}$ cluster is in-situ generated by the $[Nb_6O_{19}]$ cluster adjusting the pH value between 9.8 and 11.2. The in-situ formed $[Fe(cyclam)]^{3+}$ stabilizes the heptaniobate anion by Fe–O bond formation to the most reactive O^{2-} anions. The Fe^{3+} centered complexes are strongly distorted leading to a bent arrangement of the cyclam ligand with N and O atoms in *trans* position. In the crystal structure the molecules are arranged to form channels along [111] which most probably host the crystal water molecules. The water molecules can be thermally removed and in-situ

X-ray diffraction experiments evidence that the structure changes starting at about 60 °C.

Experimental Section

Synthesis: All chemicals except the precursor $K_8[Nb_6O_{19}] \cdot 16 H_2O$ were purchased and used without further purification ($Nb_2O_5 \times H_2O$: H.C. Starck; $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$: Merck 99%; cyclam: Acros organics, 98%; KOH: Grüssing, 85%; Dimethylsulfoxide (DMSO): Grüssing, 99%). The precursor was synthesized as described in literature^[32] leading to $K_8[Nb_6O_{19}] \cdot 16 H_2O$.^[5]

The title compound was synthesized in a glass tube by dissolving 6.1 mg cyclam (0.03 mmol) and 12.1 mg $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ (0.03 mmol) in a mixture of 0.4 mL DMSO, 1.6 mL H_2O and 0.03 mL 1 M KOH. 13.7 mg $K_8[Nb_6O_{19}] \cdot 16 H_2O$ (0.009 mmol) were dissolved in 1 mL H_2O and added to the first solution. After shaking, the pH value of the orange solution was 10.7 and an orange solid precipitated. The precipitate was removed by filtration yielding a clear orange solution. X-ray powder diffraction demonstrated that this precipitate is amorphous. The glass tube with the filtrate was kept open at room temperature and within a few weeks, orange rhombic dodecahedral crystals were obtained (Figure S11, Supporting Information). The product was filtered in vacuo, washed with water and stored on air. The crystals become opaque after storing for a longer period on air. Yield: 0.7 mg (4% based on Nb). CHN: $C_{30}H_{10}Fe_3N_{12}Nb_7O_{41}$ (2113.14 g·mol⁻¹): calcd. C 17.05, H 5.25, N 7.93%; found: C 16.79, H 5.50, N 7.53%. EDX: calcd. Fe 30, Nb 70%; found: Fe 28.2, Nb 71.8%.

Keeping the amount of $K_8[Nb_6O_{19}] \cdot 16 H_2O$ constant in the synthesis, the yield could be increased to 9% using 8.0 mg cyclam (0.04 mmol) and 16.2 mg $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ (0.04 mmol) (pH value: 9.81). A yield of 29% could be achieved applying 10.0 mg cyclam (0.05 mmol), 20.2 mg $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ (0.05 mmol) and 0.05 mL 1 M KOH for adjusting the pH value at 10.2. Syntheses were performed with the three different starting material ratios adjusting the pH value in steps of 0.2 between 9 and 11.2. Up to four weeks reaction time crystals of the title compound crystallized only for pH ≥ 9.8 . Crystallization of the compound started at shorter times for the higher pH values than for the lower ones. The compound is insoluble in common solvents like H_2O , ethanol, acetone, acetonitrile or DMSO.

Single-crystal Structure Analysis: Single crystal data were collected with a Stoe IPDS-1 with monochromatized Mo- K_α radiation ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$). The data were corrected for absorption (T_{\min}/T_{\max} : 0.7508/0.8942). The structure was solved with SHELXT^[33] and refined against F^2 using the program SHELXL-2018.^[34] All non-hydrogen atoms except the disordered C and N atoms of lower occupancy were refined anisotropic. The C–H and N–H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined isotropic with $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C,N)$ using a riding model. The cyclam molecule is disordered and was refined using a split model with restraints giving the ratio 73:27 for the occupancies. The C and N atoms of lower occupancy were refined isotropically with a common isotropic displacement parameter. If the disorder is not considered unusual bond lengths are observed. Refinement of the Flack-x-parameter do not lead to a value which is 0 within the estimated standard deviation and therefore, a racemic twin refinement was performed [BASF: 0.01(5)]. After structure refinement there are some residual electron density peaks that originate from disordered water molecules. Because no reasonable structure model could be found the data were corrected for disordered solvent using the Squeeze option in Platon.^[35] Selected crystal data and details of the

structure refinement are summarized in Table S6 (Supporting Information).

Crystallographic data (excluding structure factors) for the structure in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK. Copies of the data can be obtained free of charge on quoting the depository number CCDC-1963809 (Fax: +44-1223-336-033; E-Mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk, http://www.ccdc.cam.ac.uk).

X-ray Powder Diffraction (XRPD): The powder diffraction patterns were measured in transition geometry using a STOE Stadi-P diffractometer with a MYTHEN 1 K detector (by DECTRIS) using monochromatic Cu-K α_1 radiation ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$). Temperature dependent X-ray powder diffraction was performed on a PANalytical X'Pert Pro MPD diffractometer with Cu-K α radiation equipped with a PIXcel 1D detector and an Anton Paar HTK 1200N chamber. The sample was transferred into the HTK and the measurement was done in flowing He atmosphere.

Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDX): The EDX analysis was performed with a Philips Environmental Scanning Electron Microscope ESEM XL30 equipped with an EDX detector.

Elemental Analysis: CHN elemental analyses were measured with a EURO EA Elemental Analyzer (EURO VECTOR).

IR, Raman, and UV/Vis Spectroscopy: Infrared spectra were recorded with a Bruker Alpha-P IR spectrometer in a range of 100–4000 cm $^{-1}$. The Raman spectrum was measured on a Bruker RAM II FT-Raman spectrometer, with a Germanium detector in a range of 50–3500 cm $^{-1}$. The UV/Vis measurements were performed on a two-channel spectrometer Cary 5 (Varian Techtron Pty., Darmstadt, 200–3000 cm $^{-1}$) using BaSO $_4$ as a white standard. The data were calculated with the Kubelka-Munk relation for diffuse reflectance data.

Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis (TG-DTA): Thermogravimetric measurements were done on a Linseis STA PT1600 device under N $_2$ atmosphere with a heating rate of 4 K·min $^{-1}$.

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): Tables with structural and geometric data, X-ray powder patterns, IR and Raman spectrum with assignments, UV/Vis spectrum, additional figures of the crystal structure.

Acknowledgements

Financial support by the State of Schleswig-Holstein is gratefully acknowledged. We thank Inke Jeß for the TG measurements, Stephanie Pehlke and Jaqueline Pick for the IR, Raman and UV/Vis measurements and Dr. Sebastian Mangelsen for the temperature dependent powder diffraction measurement.

Keywords: Polyoxoniobates (PONbs); Iron; Niobium; Room temperature synthesis; Thermal properties

References

- [1] M. Nyman, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8049–8058.
- [2] J. Dopta, S. Grzanna, C. Näther, W. Bensch, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 15103–15113.
- [3] a) D.-L. Long, E. Burkholder, L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 105–121; b) D.-L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1780–1803; c) A. Wutkowski, C. Näther, P. Kögerler, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 3280–3284; d) N. I. Gumerova, A. Rempel, *Nat. Rev. Chem.* **2018**, 2, 4893; e) M. Wendt, U. Warzok, C. Näther, J. van Leusen, P. Kögerler, C. A. Schalley, W. Bensch, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 2684–2694; f) L. Vilà-Nadal, L. Cronin, *Nat. Rev. Mater.* **2017**, 2, 1154; g) L. K. Mahnke, A. Kondinski, U. Warzok, C. Näther, J. van Leusen, C. A. Schalley, K. Y. Monakhov, P. Kögerler, W. Bensch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 2972–2975; h) K. Y. Monakhov, W. Bensch, P. Kögerler, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 8443–8483; i) A. Seliverstov, J. Forster, M. Heiland, J. Unfried, C. Streb, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 7840–7843; j) U. Warzok, L. K. Mahnke, W. Bensch, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 1405–1419; k) L. K. Mahnke, U. Warzok, M. Lin, C. Näther, C. A. Schalley, W. Bensch, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 5522–5528; l) U. Kortz, A. Müller, J. van Slagereen, J. Schnack, N. S. Dalal, M. Dressel, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2315–2327; m) T. Yamase, S. Kumagai, P. V. Prokop, E. Ishikawa, A.-R. Tomsa, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9426–9437; n) A. Wutkowski, B. R. Srinivasan, A. R. Naik, C. Schütt, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 2254–2263; o) W. G. Klemperer, T. A. Marquart, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 51–53; p) J. T. Rhule, C. L. Hill, D. A. Judd, R. F. Schinazi, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 327–357; q) N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 199–217; r) L. Ruhlmann, D. Schaming, *Trends in Polyoxometalates Research*, Nova Science Publishers, Inc., United States **2015**; s) Y.-F. Song, *Polyoxometalate-Based Assemblies and Functional Materials*, Vols. 176, Springer International Publishing Group **2017**; t) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 56–70; u) T. Yamase, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 307–325; v) T. Yamase, P. V. Prokop, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 466–469.
- [4] a) J. Niu, X. Fu, J. Zhao, S. Li, P. Ma, J. Wang, *Cryst. Growth Des.* **2010**, 10, 3110–3119; b) R. P. Bontchev, E. L. Venturini, M. Nyman, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 4483–4491; c) Z. Liang, D. Zhang, Q. Liu, P. Ma, J. Niu, J. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, 54, 19–20; d) J.-P. Wang, H.-Y. Niu, J.-Y. Niu, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 63–65.
- [5] M. Nyman, T. M. Alam, F. Bonhomme, M. A. Rodriguez, C. S. Frazer, M. E. Welk, *J. Cluster Sci.* **2006**, 17, 197–219.
- [6] a) J. Dopta, D.-C. Krause, C. Näther, W. Bensch, *Cryst. Growth Des.* **2018**, 18, 4130–4139; b) J. Niu, G. Wang, J. Zhao, Y. Sui, P. Ma, J. Wang, *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 1253–1261; c) C. A. Ohlin, E. M. Villa, W. H. Casey, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 1391–1392; d) M. Matsumoto, Y. Ozawa, A. Yagasaki, *Polyhedron* **2010**, 29, 2196–2201.
- [7] N. P. Martin, E. Petrus, M. Segado, A. Arteaga, L. N. Zakharov, C. Bo, M. Nyman, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 10580–10584.
- [8] E. M. Villa, C. A. Ohlin, E. Balogh, T. M. Anderson, M. D. Nyman, W. H. Casey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4844–4846.
- [9] D. Sures, M. Segado, C. Bo, M. Nyman, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 10803–10813.
- [10] H. Tan, W. Chen, D. Liu, Y. Li, E. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, 13, 1354–1356.
- [11] J. Niu, P. Ma, H. Niu, J. Li, J. Zhao, Y. Song, J. Wang, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 8739–8748.
- [12] Z.-L. Wang, H.-Q. Tan, W.-L. Chen, Y.-G. Li, E.-B. Wang, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 9882–9884.
- [13] J.-P. Wang, H.-Y. Niu, J.-Y. Niu, *J. Chem. Sci.* **2008**, 120, 309–313.
- [14] P. Huang, C. Qin, Z.-M. Su, Y. Xing, X.-L. Wang, K.-Z. Shao, Y.-Q. Lan, E.-B. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 14004–14010.
- [15] Z.-W. Guo, Y. Chen, D. Zhao, Y.-L. Wu, L.-D. Lin, S.-T. Zheng, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 4055–4058.
- [16] L. Li, K. Dong, P. Ma, C. Zhang, J. Niu, J. Wang, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 16957–16960.
- [17] S. Chen, P. Ma, H. Luo, Y. Wang, J. Niu, J. Wang, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 3709–3712.
- [18] Y.-T. Zhang, C. Qin, X.-L. Wang, P. Huang, B.-Q. Song, K.-Z. Shao, Z.-M. Su, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 11083–11087.

- [19] R. P. Bontchev, M. Nyman, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6822–6824.
- [20] a) I. D. Brown, R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1973**, *29*, 266–282; b) I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1985**, *41*, 244–247; c) M. O'Keeffe, N. E. Brese, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3226–3229.
- [21] L. C. G. Vasconcellos, C. P. Oliveira, E. E. Castellano, J. Ellena, I. S. Moreira, *Polyhedron* **2001**, *20*, 493–499.
- [22] H. Chun, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5091–5099.
- [23] R. Guillard, O. Siri, A. Tabard, G. Broeker, P. Richard, D. J. Nurco, K. M. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3459–3463.
- [24] a) Z. Liang, K. Wang, D. Zhang, P. Ma, J. Niu, J. Wang, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1368–1371; b) J. F. Endicott, B. Durham, M. D. Glick, T. J. Anderson, J. M. Kuszaj, W. G. Schmonsees, K. P. Balakrishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1431–1440; c) M. Boca, P. Baran, R. Boca, H. Fuess, G. Kickelbick, W. Linert, F. Renz, I. Svoboda, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3205–3212; d) J.-H. Son, C. A. Ohlin, W. H. Casey, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7529–7533.
- [25] S. D. Christie, S. Subramanian, L. K. Thompson, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2563–2564.
- [26] a) *olex²*, *OlexSys Ltd.* **2004**; b) O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [27] P.-K. Chan, C.-K. Poon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 858–862.
- [28] a) R. Mattes, H. Bierbüsse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *385*, 230–242; b) G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3rd ed., Wiley, England **2001**; c) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7th ed., Thieme, Stuttgart **2005**.
- [29] S. L. Reddy, T. Endo, G. S. Reddy, *Electronic (Absorption) Spectra of 3d Transition Metal Complexes*, IntechOpen, Muhammad Akhyar Farrukh **2012**.
- [30] a) P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.* **1948**, *38*, 448–457; b) G. Kortüm, W. Braun, G. Herzog, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 653–661.
- [31] N. F. Curtis, L. Xin, D. C. Weatherburn, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5838–5843.
- [32] M. Filowitz, R. K. C. Ho, W. G. Klemperer, W. Shum, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 93–103.
- [33] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [34] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [35] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2015**, *71*, 9–18.

Received: December 5, 2019

3.3 Verknüpfung von Hexaniobat-Anionen mit $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Komplexen generiert zwei sich gegenseitig durchdringende 3D-Netzwerke

Zusammenfassung der Publikation „Hexaniobate anions connected by $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ complexes yield two interpenetrating three-dimensional networks“

Bei der Verwendung verschiedener Hexaniobat-Precursoren wurde bei der Reaktion von $\text{Li}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 22 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$ mit *in-situ* erzeugten $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Komplexen die Verbindung $\{\text{Ni}(\text{cyclam})\}_2\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ erhalten. In der Struktur sind Hexaniobat-Cluster über Ni-O-Nb-Bindungen der $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Komplexe zu einem 3D-Netzwerk verknüpft. Ein zweites, topologisch identisches Netzwerk aus Clustern und Komplexen durchdringt das erste Netzwerk, wobei zwischen den beiden Netzwerken keine kovalenten Bindungen ausgebildet werden. In den Lücken zwischen den Clustern befinden sich Wassermoleküle, welche einen geordneten Wassercluster bilden. Die neue Verbindung kann nur mit dem Li- und Na-Salz des Hexaniobates hergestellt werden. Bei Synthesen mit $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ oder $\text{Cs}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ konnte die Verbindung trotz Variation des pH-Werts nicht erhalten werden. Diese Beobachtung könnte auf das Assoziationsverhalten von Alkalimetall-Kationen mit dem Cluster zurückgeführt werden, wobei kleinere Kationen eher an einem einzelnen μ_2 -verbrückenden O^{2-} -Anion lokalisiert sind und größere Ionen eher über drei μ_2 -verbrückende O^{2-} -Anionen assoziiert sind. Die größeren Alkalimetall-Kationen schirmen die $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Komplexe vom Cluster ab, so dass die Titelverbindung nicht gebildet werden kann.

Republished with permission of Zeitschrift für Naturforschung B, *Hexaniobate anions connected by $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ complexes yield two interpenetrating three-dimensional networks*, Philipp Müscher-Polzin, Christian Näther and Wolfgang Bensch, ahead of print, **2020**, 000010151520200043, eISSN 1865-7117, ISSN 0932-0776, DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-2020-0043>; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc. © 2020 Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston.

Philipp Müscher-Polzin, Christian Näther and Wolfgang Bensch*

Hexaniobate anions connected by $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ complexes yield two interpenetrating three-dimensional networks

<https://doi.org/10.1515/znb-2020-0043>

Received March 11, 2020; accepted April 18, 2020

Abstract: Syntheses were performed at room temperature using $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cyclam (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) and the precursors $\text{Li}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot \approx 22\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Na}_7[\text{H}\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ in a DMSO- H_2O mixture. Yellow crystals of the new compound $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]_2\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ could be obtained after one week applying the Li^+ or Na^+ salt as starting materials. The crystal structure is unique in polyoxoniobate (PONb) chemistry and displays two interpenetrating three-dimensional (3D) networks. The $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ anion is expanded by four Ni^{2+} centered complexes via Ni-O bonds to terminal O^{2-} anions of the hexaniobate anion. The 3D networks are generated by further Ni-O bond formation between neighboring $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ anions. The remaining void space is occupied by H_2O molecules which form a water cluster.

Keywords: crystal structure; polyoxoniobates (PONbs); room temperature synthesis.

Dedicated to Professor Dr. B. Harbrecht on the occasion of his 70th birthday.

1 Introduction

Polyoxoniobate (PONb) clusters represent a subgroup of polyoxometalates [1–4] and they are composed of interconnected NbO_6 octahedra with Nb in the oxidation state +5 [5–9]. In most compounds the Lindqvist cluster $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ [10–13], the decaniobate anion $[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ [14–18] or the Keggin cluster $\{\text{XNb}_{12}\text{O}_{40}\}^{n-}$ [9, 19–21] are observed, but also giant clusters like $[\text{Nb}_{288}\text{O}_{768}(\text{OH})_{48}(\text{CO}_3)_{12}]^{96-}$ [22] have been reported.

In the structures of PONbs mainly discrete cluster anions (OD) are found [23–25], however an interconnection of cluster shells can be achieved by either transition metal complexes

[26–28] or additional $[\text{MO}_x]$ polyhedra ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ti}$) [9, 29–31] resulting in higher-dimensional structures like chains [9, 14, 29, 31], layers [18, 26, 32, 33] or three dimensional (3D) frameworks [26, 28, 34]. The 3D structures always contain transition metal complexes like $[\text{M}(\text{en})_2]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Cu}$ [22, 23, 26, 32, 35–40]; $\text{M} = \text{Co}$ [28]; $\text{en} = \text{ethylenediamine}$), $[\text{M}(\text{1,2-dap})_2]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Cu}$ [34, 35, 40]; $\text{M} = \text{Co}$ [41]; $\text{1,2-dap} = \text{1,2-diaminopropane}$), $[\text{Cu}(\text{1,3-dap})_2]^{2+}$ [27] ($\text{1,3-dap} = \text{1,3-diaminopropane}$), $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$ [42] ($\text{trien} = \text{triethylenetetramine}$) or $[\text{Cu}'\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_x(\text{Htrz})_x(\text{trz})_3]$ [43] ($\text{trz} = \text{1,2,4-triazole}$) interconnecting the cluster anions. Also interpenetrating compounds have been reported, such as $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]_2\{\text{cis-}[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}][\text{Ni}(\text{taci})_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ($\text{taci} = \text{1,3,5-triamino-1,3,5-trideoxy-cis-inositol}$), which was described as two independent diamond-type 3D networks of $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ and $\{\text{cis-}[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}][\text{Ni}(\text{taci})_2]^{2-}$ ions interpenetrating each other [11]. The PONb compounds were mainly prepared under solvothermal conditions using precursors like e. g. $\text{K}_7[\text{H}\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [23, 32, 35]. It has also been reported that the alkali metal cations play a crucial role in the formation of the final products [44, 45]. Here we report the crystal structure of $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]_2\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ featuring two interpenetrating 3D networks in which the Ni^{2+} cations are bound via Ni-O-Nb bridges to the hexaniobate anions.

2 Results and discussion

2.1 Crystal structure

In a systematic study we explored the influence of the alkali metal cations onto product formation at room temperature using the following precursors: $\text{Li}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_7[\text{H}\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cs}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ in a DMSO- H_2O mixture. The investigations were motivated by a study of alkali metal cation precursors by Nyman et al. [46], where the ion pair formation of alkali metal ions and $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ moieties was investigated. According to the results of this study, association of Li^+ ions onto one μ_2 -bridging oxygen atom of the hexaniobate anion was observed, while larger cations like Cs^+ are predominantly located at a face of the anions, i. e. association occurs via three μ_2 -bridging oxygen atoms. Only by using the

*Corresponding author: Wolfgang Bensch, Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth-Straße 2, 24118 Kiel, Germany, E-mail: wbensch@ac.uni-kiel.de

Philipp Müscher-Polzin and Christian Näther: Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth-Straße 2, 24118 Kiel, Germany

Li⁺ and Na⁺ salts of the hexaniobate the title compound crystallized as a by-product in low yields, while crystals of the title compound could not be observed in the reaction products of the remaining precursors with K, Rb and Cs. All attempts to increase the yield by variation of the synthesis parameters failed. A possible explanation for the formation of {[Ni(cyclam)]₂H₄Nb₆O₁₉}·12H₂O may be the location of the small Li⁺ and Na⁺ cations near one μ_2 -O atom, while the larger K⁺, Rb⁺ and Cs⁺ cations prefer sites above faces of the hexaniobate anion, i. e. these cations are associated with three μ_2 -O atoms [46]. Hence, we assume that the large alkali metal cations block O²⁻ anions of the cluster anion so that no bonds to the Ni²⁺ cations of the complexes can be formed.

The title compound {[Ni(cyclam)]₂H₄Nb₆O₁₉}·12H₂O (**1**) crystallizes in the orthorhombic space group *Cmma* with four formula units per unit cell. The [Nb₆O₁₉]⁸⁻ cluster is expanded by four [Ni(cyclam)]²⁺ complexes which bind to terminal O²⁻ atoms via Ni–O–Nb bridges (Figure 1). The Nb–O bonds exhibit the typical bonding pattern with short Nb = O_{term} bonds (1.750(9)–1.754(8) Å), medium long Nb– μ_2 -O bridging bonds (1.915(5)–2.152(7) Å) and long Nb– μ_6 -O bonds (2.362(7)–2.455(7) Å; Table S1, Supporting information available online). All these data are in accordance with literature values [44, 47–49]. The Bond Valence Sum (BVS) analysis [50–52] indicates that all Nb centers are Nb(V) (range: 5.01–5.10; average: 5.06). To obtain charge neutrality the cluster anion should carry protons and BVS analysis indicates that H⁺ cations are predominantly located at the μ_2 -bridging O atoms O5 (BVS: 1.07) and O8 (BVS: 1.36; Table S2, Figure S1). The two independent Ni²⁺ cations are in an octahedral coordination environment (Figure 1 and Figure S2) of four N atoms of the cyclam ligand and two terminal O²⁻ anions in axial positions. The Ni–O distances are at 2.083(7) and 2.137(8) Å. The Ni–N bonds are in range of 2.056(6)–2.109(18) Å with N–Ni–N *cis*-angles of 86.1–93.9° and N–Ni–N *trans*-angles at 180° (Table S3), in good accordance to literature values [18, 53–56]. One of the two [Ni(cyclam)]²⁺ complexes shows a disorder of the ligand, which is rotated by 31.5° (Figure S3) each with an occupation of 50%. The volumes of the polyhedra were calculated as 37.795 Å³ (Ni1) and 38.069 Å³ (Ni2) via the minimal bonding ellipsoid approach [57]. The shape parameters *S* are –0.033 (Ni1) and –0.018 (Ni2) indicating an axial compression of the polyhedra.

The Ni²⁺-centered complexes join neighboring [Nb₆O₁₉]⁸⁻ clusters into a chain directed along [010] via Ni–O–Nb bridges (Figure 2, top), while Ni²⁺ complexes and [Nb₆O₁₉]⁸⁻ anions alternate in a zig-zag fashion along [100] (Figure 2, bottom). Interconnection of these two chains generates a 3D network, which is characterized by large

voids (Figure 3). The ellipsoidal voids (Figure 3, left) measure 13.1 × 22.8 Å² and the dimensions of the more rectangular empty spaces (Figure 3, right) are about 11.3 × 19.3 Å².

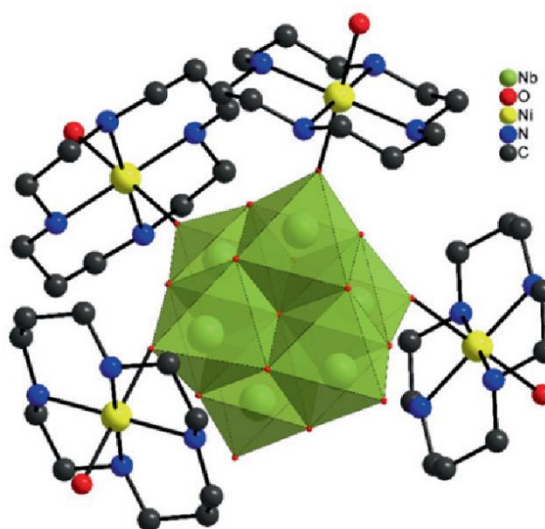


Figure 1: View of the hexaniobate anion in polyhedral representation with the four Ni²⁺-centered complexes having bonds to the anion. H atoms, crystal water molecules and disorder of one of the cyclam ligands are omitted for clarity.

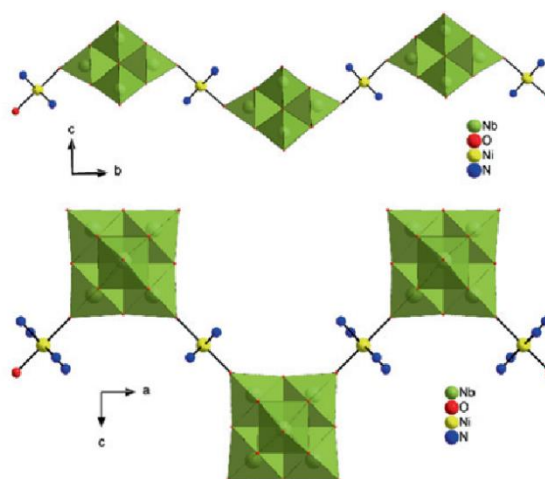


Figure 2: View of the two different chains generated by interconnection of the {Nb₆O₁₉]⁸⁻ anions by [Ni(cyclam)]²⁺ complexes. Top: chain formed with Ni¹²⁺-centered complexes; bottom: zig-zag chain obtained by the Ni²²⁺-centered complexes. H atoms and C atoms are omitted for clarity.

Inside the voids of the network an exactly identical 3D network is located without covalent bonding interactions between the networks resulting in the formula $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]_2\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Figure 4).

In the remaining vacancies, water molecules are located which form a water cluster [58–60]. Because the H atoms of the H_2O molecules could not be located in the structure refinement the O...O separation of 3.05 Å was used for identification of the cluster. Chains of twisted four-membered rings are interconnected by twisted eight-membered rings, which are assigned as a T4(1) tape along the *a* axis and a T4(1)8(1) tape along the *c* axis (Figure 5). The layers can also be described as an L4(4)4(8)8(4)16(12) cluster (Figure 5) with O–O distances ranging from 2.848 to 2.967 Å (Table S4). The potential solvent volume in the unit cell was calculated as 1153 Å³, i. e. each H_2O molecule occupies ca. 24 Å³, which is a realistic value. The hexaniobate cluster ions are stabilized by the surrounding water molecules via hydrogen bonding interactions as indicated by O...O separations between 2.751 and 3.044 Å.

2.2 X-ray Powder diffraction

The X-ray powder pattern of the title compound could be successfully refined using a Pawley fit leading to good agreement of calculated and measured intensities (Figure S4). In the diffraction pattern of compound **I** small impurities are detected, however a good fit was acquired with a R_{wp} value of 2.29 and a Goodness of Fit (GoF) of 1.23 (Table S5).

2.3 Spectroscopic investigations

The Infrared (IR) spectrum of compound **I** (Figure S5, assignment Table S6) shows absorption bands of the $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ complex in the range of ~ 3188 – 969 cm^{-1} with N–H stretch, C–H stretch, C–N stretch, C–C stretch, C–H deformation, and N–H deformation vibrations. At $\sim 365\text{ cm}^{-1}$ the Ni–N vibration and at $\sim 130\text{ cm}^{-1}$ the macrocyclic deformation vibrations are found. The broad and nearly featureless absorptions between 3500 and 3200 cm^{-1} as well as the O–H stretching mode at $\sim 1643\text{ cm}^{-1}$ are caused by crystal water molecules. Typical $\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}$ cluster vibrations are found between ~ 863 and 105 cm^{-1} , assigned as Nb=O₁ stretch, Nb–O–Nb stretch, Nb=O₁ deformation and Nb–O–Nb deformation modes. This values are in good accordance with literature values [61–65].

3 Experimental section

3.1 Characterization techniques

3.1.1 Single-crystal structure determination

Data collection was performed using an imaging plate diffraction system (IPDS-2) from STOE & Cie using MoK α radiation ($\lambda = 0.71073\text{ Å}$). Structure solution was performed with SHELXT and structure refinements were performed against F^2 using SHELXL-2018 [66, 67]. A numerical absorption correction was applied using programs X-RED and X-SHAPE of the program package X-Area [68]. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement

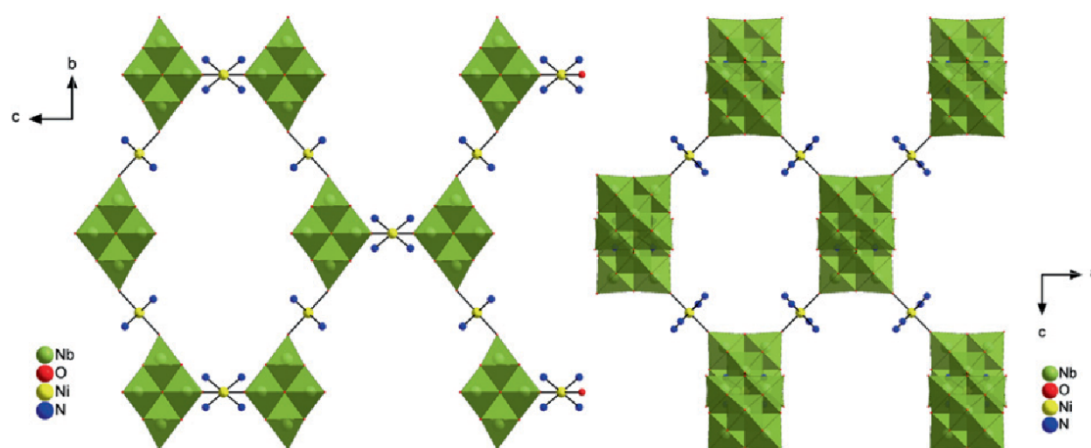


Figure 3: Two different views of the 3D networks generated by interconnection of the $\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}^{8-}$ anions by $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ complexes. Note that C and H atoms are not shown.

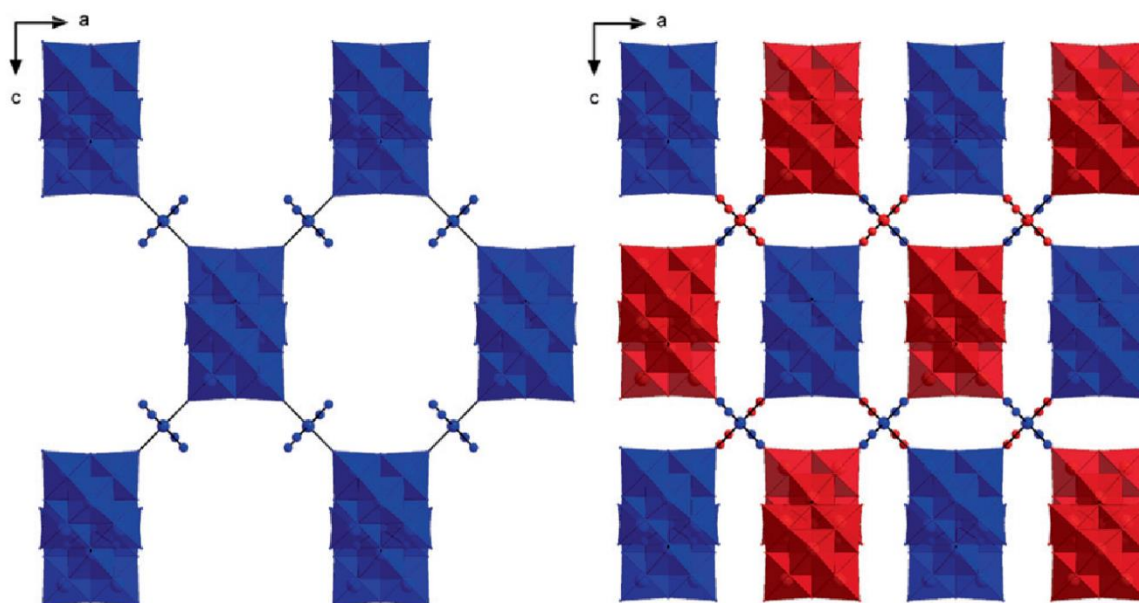


Figure 4: View of one of the two networks (left) and the two interpenetrating networks (right) in the crystal structure of the title compound along the crystallographic *b* axis. C, H and O atoms of water molecules are not shown.

parameters. The C–H and N–H hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and were refined isotropically with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ using a riding model. The water O–H H atoms were not located but considered in the calculation of the formula and the molecular weight. One of the two cyclam ligands is fully disordered in two orientations. There are no indication for super structure reflections and the disorder remain constant in space groups of lower symmetry. Selected crystal data and details of the structure refinements can be found in Table S7.

CCDC 1988528 (**I**) contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

3.1.2 Other physical methods

The powder diffraction patterns were measured in transition geometry with an STOE Stadi-P diffractometer with a Mythen 1K detector (by Dectris) using monochromatic $\text{CuK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$). Energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy analysis was performed with a Philips Environmental Scanning Electron Microscope ESEM XL30 equipped with an EDX detector. The IR spectrum was recorded on a Bruker Alpha-P IR spectrometer in a range of $100\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$. Thermogravimetric (TG) measurements were carried out on a Linseis STA PT1600 device under N_2

atmosphere with a heating rate of 4 K min^{-1} . CHN (carbon, hydrogen, nitrogen) elemental analyses were measured with a EURO EA Elemental Analyzer (EURO VECTOR). The Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) measurements were performed on a Perkin Elmer AAnalyst 300 with a Type 5BA-Li lamp from L.O.T.-Oriol GmbH with 10 mA max. at 670.8 nm and a slit of 0.7 mm in an acetylene/air mixture.

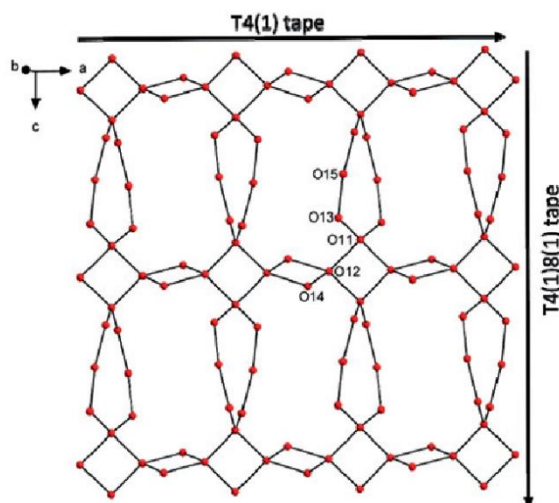


Figure 5: Layered arrangement of the water cluster in compound **I** with atom labels of the unique O atoms.

The sample was dissolved in water and 1.25 mL HNO₃ was added for a volume of 50 mL analyte.

3.2 Syntheses

For the syntheses of the new compound all chemicals except the precursors Li₈[Nb₆O₁₉]·22H₂O, Na₇[HNB₆O₁₉]·15H₂O, K₈[Nb₆O₁₉]·16H₂O, Rb₈[Nb₆O₁₉]·14H₂O and Cs₈[Nb₆O₁₉]·14H₂O were purchased and used without further purification (Nb₂O₅·xH₂O: H.C. Starck; Ni(NO₃)₂·6H₂O: Merck, >98%; cyclam: Acros organics, 98% LiOH: Merck 98%; NaOH: Grüssing 99%; KOH: Grüssing, 85%; RbOH: Alfa Aesar 50% w/w aq. soln., 99.6+%; CsOH: Alfa Aesar 50% w/w aq. soln., 99%; Dimethylsulfoxide (DMSO): Grüssing, 99%; Hydrochloric acid: VWR Chemicals, AnalytAR NORMAPUR, 37%).

3.2.1 Synthesis of hexaniobate precursors: Li₈[Nb₆O₁₉]·22H₂O, Na₇[HNB₆O₁₉]·15H₂O, K₈[Nb₆O₁₉]·16H₂O, Rb₈[Nb₆O₁₉]·14H₂O and Cs₈[Nb₆O₁₉]·14H₂O

Li₈[Nb₆O₁₉]·22H₂O [69] was synthesized by dissolving 2 g (1.113 mmol) of Rb₈[Nb₆O₁₉]·14H₂O in 10 mL water and adding this solution dropwise to 680 mL of a 1 M LiOH solution at 90 °C. After cooling to 5 °C colorless crystals were formed. The X-ray powder pattern (Figure S6) demonstrates a good crystallinity of the sample. The IR spectrum shows absorption signals which match to the [Nb₆O₁₉] unit. In the thermogravimetric measurement a mass loss of 29.2% up to 300 °C was observed in at least two different steps (Figure S7). This result corresponds to approximately 21 water molecules, which is in good accordance to the expected value. The H analysis yields a value of 3.22% (expected: 3.38 %). The AAS measurement results in eight Li ions per [Nb₆O₁₉] moiety. The absence of other alkali metal ions was confirmed with an EDX analysis. For the synthesis of Na₇[HNB₆O₁₉]·15H₂O, 2 g (1.368 mmol) of K₈[Nb₆O₁₉]·16H₂O was dissolved in 10 mL water and added drop wise to a solution of 680 mL of 1 M NaOH at 90 °C. Immediately a colorless powder of Na₇[HNB₆O₁₉]·15H₂O precipitated, which was filtered off. K₈[Nb₆O₁₉]·16H₂O [70], Rb₈[Nb₆O₁₉]·14H₂O [44] and Cs₈[Nb₆O₁₉]·14H₂O [44] were synthesized as described in literature.

3.2.2 Synthesis of {[Ni(cyclam)]₂H₄Nb₆O₁₉}·12H₂O (I)

Compound **I** was synthesized in glass tubes (inner volume 5 mL) by solving 4.4 mg (0.015 mmol) Ni(NO₃)₂·6H₂O and 3.1 mg (0.015 mmol) cyclam in 0.5 mL DMSO and 1.5 mL H₂O. 11.6 mg (0.009 mmol) Na₇[HNB₆O₁₉]·15H₂O was

dissolved in 1 mL water and added to the first solution (pH = 11.7). The pH was adjusted to 10.0 with 1 M HCl. After shaking, the glass tube was left open at room temperature for slow evaporation of the solvent. After storing the solution for one week, yellow bead shaped crystals of compound **I** could be obtained in a yield of ca. 1% based on Nb. EDX: calcd. in%: Ni 25, Nb 75; found: Ni 24.9, Nb 75.1. The compound could also be synthesized with Li₈[Nb₆O₁₉]·22H₂O using identical mmol ratios in a similar low yield.

4 Supporting information

Tables with crystal structure data and refinement results, interatomic distances and angles, data of BVS analysis, IR spectrum and assignment, powder diffraction patterns, DTA-TG curves and other supporting data associated with this article can be found as supplementary material in the online version (<https://doi.org/10.1515/znb-2020-0043>).

Acknowledgments: Financial support by the State of Schleswig-Holstein is gratefully acknowledged. We thank Inke Jeß for the TG measurement, Stephanie Pehlke and Jaqueline Pick for the IR measurements and Melina Ottenberg for the AAS measurements.

Author contribution: All the authors have accepted responsibility for the entire content of this submitted manuscript and approved submission.

Research funding: The research was funded by the State of Schleswig-Holstein.

Conflict of interest statement: The authors declare no conflicts of interest regarding this article.

References

1. Monakhov K.-Y., Bensch W., Kögerler P. *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 8443–8483.
2. Ammam M. J. *Mater. Chem. A* 2013, 1, 6291–6312.
3. Pope M. T., Müller A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 34–48.
4. Song Y.-F. *Polyoxometalate-Based Assemblies and Functional Materials*; Springer International Publishing Group: Cham, Switzerland, 2017.
5. Nyman M. *Dalton Trans.* 2011, 40, 8049–8058.
6. Alam T. M., Nyman M., Cherry B. R., Segall J. M., Lybarger L. E. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 5610–5620.
7. Deng W., Zhang Q., Wang Y. *Dalton Trans.* 2012, 41, 9817–9831.
8. Martin N. P., Petrus E., Segado M., Arteaga A., Zakharov L. N., Bo C., Nyman M. *Chem. Eur J.* 2019, 25, 10580–10584.
9. Bonhomme F., Larentzos J. P., Alam T. M., Maginn E. J., Nyman M. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 1774–1785.

10. Bontchev R. P., Venturini E. L., Nyman M. *Inorg. Chem.* 2007, 46, 4483–4491.
11. Hegetschweiler K., Finn R. C., Rarig Jr. R. S., Sander J., Steinhauser S., Wörle M., Zubietta J. *Inorg. Chim. Acta* 2002, 337, 39–47.
12. Wang J.-P., Niu H.-Y., Niu J.-Y. *Inorg. Chem. Commun.* 2008, 11, 63–65.
13. Ozeki T., Yamase T., Naruke H., Sasaki Y. *Inorg. Chem.* 1994, 33, 409–410.
14. Dopta J., Krause D.-C., Näther C., Bensch W. *Cryst. Growth Des.* 2018, 18, 4130–4139.
15. Dopta J., Hansen A.-L., Pienack N., Mahnke L.-K., Reinsch H., Etter M., Näther C., Bensch W. *Cryst. Growth Des.* 2019, 19, 5743–5750.
16. Graeber E. J., Morosin B. *Acta Crystallogr.* 1977, B33, 2137–2143.
17. Li L., Niu Y., Dong K., Ma P., Zhang C., Niu J., Wang J. *RSC Adv.* 2017, 7, 28696–28701.
18. Dopta J., Grzanna S., Näther C., Bensch W. *Dalton Trans.* 2018, 47, 15103–15113.
19. Guo G., Xu Y., Cao J., Hu C. *Chem. Commun.* 2011, 47, 9411–9413.
20. Nyman M., Bonhomme F., Alam T. M., Parise J. B., Vaughan G. M. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 2787–2792.
21. Nyman M., Bonhomme F., Alam T. M., Rodriguez M. A., Cherry B. R., Krumhansl J. L., Nenoff T. M., Sattler A. M. *Science* 2002, 297, 996–998.
22. Wu Y.-L., Li X.-X., Qi Y.-J., Yu H., Jin L., Zheng S.-T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 8572–8576.
23. Shen J.-Q., Wu Q., Zhang Y., Zhang Z.-M., Li Y.-G., Lu Y., Wang E.-B. *Chem. Eur. J.* 2014, 20, 2840–2848.
24. Maekawa M., Ozawa Y., Yagasaki A. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 9608–9609.
25. Zhang Y., Shen J.-Q., Zheng L.-H., Zhang Z.-M., Li Y.-X., Wang E.-B. *Cryst. Growth Des.* 2014, 14, 110–116.
26. Zhu Z.-K., Lin Y.-Y., Yu H., Li X.-X., Zheng S.-T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 16864–16868.
27. Wang J., Yu C., Ma P., Niu J. *J. Coord. Chem.* 2009, 14, 2299–2306.
28. Hu J.-F., Han T., Chi Y.-N., Lin Z.-G., Xu Y.-Q., Yang S., Wei D., Zheng Y.-Z., Hu C.-W. *Chem. Commun.* 2016, 52, 10846–10849.
29. Nyman M., Larentzos J. P., Maginn E. J., Welk M. E., Ingersoll D., Park H., Parise J. B., Bull I., Bonhomme F. *Inorg. Chem.* 2007, 46, 2067–2079.
30. Zhang Z., Lin Q., Kurunthu D., Wu T., Zuo F., Zheng S.-T., Bardeen C. J., Bu X., Feng P. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 6934–6937.
31. Guo W., Lv H., Sullivan K. P., Gordon W. O., Balboa A., Wagner G. W., Musaev D. G., Bacsá J., Hill C. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 7403–7407.
32. Jin L., Zhu Z.-K., Wu Y.-L., Qi Y.-J., Li X.-X., Zheng S.-T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 16288–16292.
33. Wang J.-P., Niu H.-Y., Niu J.-Y. *J. Chem. Sci.* 2008, 120, 309–313.
34. Li N., Liu Y., Lu Y., He D., Liu S., Wang X., Li Y., Liu S. *New J. Chem.* 2016, 40, 2220–2224.
35. Shen J.-Q., Zhang Y., Zhang Z.-M., Li Y.-G., Gao Y.-Q., Wang E.-B. *Chem. Commun.* 2014, 50, 6017–6019.
36. Niu J., Ma P., Niu H., Li J., Zhao J., Song Y., Wang J. *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 8739–8748.
37. Lan Q., Zhang Z.-M., Li Y.-G., Wang E.-B. *RSC Adv.* 2015, 5, 44198–44203.
38. Jin L., Li X.-X., Qi Y.-J., Niu P.-P., Zheng S.-T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 13793–13797.
39. Li S., Ji P., Han S., Hao Z., Chen X. *Inorg. Chem. Commun.* 2020, 111, 107666.
40. Guo G., Xu Y., Cao J., Hu C. *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 3493–3497.
41. Hu J., Wang Y., Zhang X., Chi Y., Yang S., Li J., Hu C. *Inorg. Chem.* 2016, 55, 7501–7507.
42. Zhang X., Liu S.-X., Li S.-J., Wang X.-N., Jin H.-Y., Cui J.-L., Liu Y.-W., Liu C.-Z. *Chem. Res. Chin. Univ.* 2013, 9, 2046–2050.
43. Weng Z., Ren Y., Gu M., Yue B., He H. *Dalton Trans.* 2017, 47, 233–239.
44. Nyman M., Alam T. M., Bonhomme F., Rodriguez M. A., Frazer C. S., Welk M. E. *J. Cluster Sci.* 2006, 17, 197–219.
45. Abramov P. A., Davletgildeeva A. T., Moroz N. K., Kompankov N. B., Santiago-Schübel B., Sokolov M. N. *Inorg. Chem.* 2016, 55, 12807–12814.
46. Segado M., Nyman M., Bo C. *J. Phys. Chem. B* 2019, 123, 10505–10513.
47. Niu J., Fu X., Zhao J., Li S., Ma P., Wang J. *Cryst. Growth Des.* 2010, 10, 3110–3119.
48. Liang Z., Zhang D., Liu Q., Ma P., Niu J., Wang J. *Inorg. Chem. Commun.* 2015, 54, 19–20.
49. Wang H., Liang Z., Liu Q., Zhang D., Wang J. *Inorg. Chem. Commun.* 2015, 61, 157–159.
50. Brown I. D., Shannon R. D. *Acta Crystallogr.* 1973, A29, 266–282.
51. Brown I. D., Altermatt D. *Acta Crystallogr.* 1985, B41, 244–247.
52. O’Keeffe M., Brese N. E. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 3226–3229.
53. Niu J., Wang G., Zhao J., Sui Y., Ma P., Wang J. *Cryst. Growth Des.* 2011, 11, 1253–1261.
54. Fabbri L., Lanfredi A. M. M., Pallavicini P., Perotti A., Taglietti A., Uguzzoli F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1991, 3263–3269.
55. Mochizuki K., Kondo T. *Inorg. Chem.* 1995, 34, 6241–6243.
56. Bosnich B., Tobe M. L., Webb G. A. *Inorg. Chem.* 1965, 4, 1109–1112.
57. Cumby J., Attfield J. P. *Nat. Commun.* 2017, 8, 5575.
58. Infantes L., Motherwell S. *Cryst Eng Comm* 2002, 4, 454–461.
59. Infantes L., Chisholm J., Motherwell S. *Cryst Eng Comm* 2003, 5, 480–486.
60. Infantes L., Fábrián L., Motherwell W. D. S. *Cryst Eng Comm* 2007, 9, 65–71.
61. Socrates G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3rd ed.; Wiley, Chichester, 2001.
62. Hesse M., Meier H., Zeeh B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7th ed.; Thieme, Stuttgart, 2005.
63. Mattes R., Bierbüsse H., Fuchs J. Z. *Anorg. Allg. Chem.* 1971, 385, 230–242.
64. Benkada A., Poschmann M., Näther C., Bensch W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2019, 645, 433–439.
65. Benkada A., Reinsch H., Poschmann M., Krahmer J., Pienack N., Bensch W. *Inorg. Chem.* 2019, 58, 2354–2362.
66. Sheldrick G. M. *Acta Crystallogr.* 2015, A71, 3–8.
67. Sheldrick G. M. *Acta Crystallogr.* 2015, C71, 3–8.
68. X-AREA (version 1.44), STOE & Cie. GmbH: Darmstadt (Germany), 2008.
69. Nyman M., Anderson T. M., Provencio P. P. *Cryst. Growth Des.* 2009, 9, 1036–1040.
70. Müscher-Polzin P., Näther C., Bensch W. *Z. Naturforsch.* 2020, 75b, 233–237.

Supplementary material: The online version of this article offers supplementary material (<https://doi.org/10.1515/znb-2020-0043>).

4 Unveröffentlichte Ergebnisse

4.1 Raumtemperatursynthese, Kristallstruktur, Wassersorption, thermische und elektronische Eigenschaften von $\{[\text{Cu}(\text{phen})]_2[\text{Cu}(\text{phen})_2]_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$

Zusammenfassung des Manuskripts „Room temperature synthesis, crystal structure, water sorption, thermal and electronic properties of $\{[\text{Cu}(\text{phen})]_2[\text{Cu}(\text{phen})_2]_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ “

Bei der Reaktion von 1,10-Phenantrolin und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ ist die neue Verbindung $\{[\text{Cu}(\text{phen})]_2[\text{Cu}(\text{phen})_2]_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ erhalten worden. Die Cu^{2+} -Kationen sind über Cu-O-Bindungen kovalent an die anionische Cluster-Einheit gebunden. Die beiden unabhängigen Cu^{2+} -Kationen sind in einer verzerrten Koordinationsumgebung, welche zwischen quadratisch-pyramidal und trigonal-bipyramidal liegt. Die Verzerrung konnte mit EPR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Kristallstruktur ist schichtartig aufgebaut und Schichten aus Cluster-Molekülen und Schichten aus Wasser-Molekülen, die in einem Wasser-Cluster angeordnet sind, alternieren längs der *a*-Achse. Das Kristallwasser wird zum Teil unter ambienten Bedingungen abgegeben, wobei die strukturellen Umwandlungen mit *in-situ* Röntgenbeugung verfolgt wurden. Nach der partiellen Entfernung des Kristallwassers kann durch Zugabe von Wasser die ursprüngliche Verbindung wiederhergestellt werden. Die reversible Aufnahme und Abgabe von Wasser wurde mit einem Wassersorptions-Experiment untersucht, wobei die seltene Typ VI Sorptionsisotherme beobachtet wird. Diese kann durch unterschiedlich starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen H_2O und dem Anion und den Wassermolekülen untereinander erklärt werden.

P. Müscher-Polzin, C. Näther, W. Bensch, *Cryst. Growth. Des.* submitted: 15.07.2020.

Room temperature synthesis, crystal structure, water sorption, thermal and electronic properties of $\{[\text{Cu}(\text{phen})]_2[\text{Cu}(\text{phen})_2]_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$

*Philipp Müscher-Polzin, Christian Näther, and Wolfgang Bensch**

Institute for Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University of Kiel, Max-Eyth-Str. 2,
24118 Kiel, Germany

ABSTRACT: The new compound $\{[\text{Cu}(\text{phen})]_2[\text{Cu}(\text{phen})_2]_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$ (**I**) (phen = 1,10-phenanthroline) was prepared under ambient conditions. The crystal structure is composed of the $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{6-}$ anion which is expanded by two different Cu^{2+} centred complexes via Cu-O bonds to form a charge neutral compound. One polyhedron around Cu^{2+} is a slightly distorted square pyramid, while the second polyhedron is between square pyramidal and trigonal bipyramidal. The distortion of the polyhedra is reflected in the EPR spectrum. The molecules are arranged in a layer-like fashion with the crystal water molecules forming a cluster being located between the layers. The crystal water molecules can thermally be removed and water sorption experiments show a step-like water uptake, and the crystal structure is fully recovered. The step-like behaviour is explained by the differing strengths of hydrogen bonding interactions. A room temperature in-situ X-ray diffraction experiment demonstrates that the pristine material loses water forming first an intermediate compound and finally a water-deficient crystalline sample.

Introduction

Under specific reaction conditions, oxidic building units of group 5 and 6 transition metal cations are able to form cage like cluster anions which are well established as polyoxometalates (POMs).^{1–27} Such POMs are still in focus of current research due to their promising properties which may be useful in a variety of technologically important areas like adsorption of molecules^{28,29}, catalysis^{14,30} or medicine.^{7,15} A subclass of POMs are polyoxoniobates (PONbs) consisting of interconnected [NbO₆] octahedra, which are formed through condensation reactions. The most common cluster type are the Lindqvist anions {Nb₆O₁₉}^{8–31–37}, the decaniobate cluster {Nb₁₀O₂₈}^{6–38–42} and Keggin anion {XNb₁₂O₄₀}^{n–} (X = Si, Ge).^{43–45} PONbs can be structurally functionalized by integration of heteroatoms into the cluster shell as well as by integration of transition metal complexes into the crystal structure.^{36,37,43,44}

Until now several PONbs clusters featuring transition metal complexes with aromatic ligands like benzene, 2,2'-bipyridine (bipy), 1,10-phenantroline (phen), *p*-cymene (*p*-cym) and pentamethylcyclopentadiene (Cp*) were reported (Table 1).

Table 1. Polyoxoniobates with aromatic ligands.

Compound	Aromatic ligand	Lit.
[Cu(en) ₂] _{0.5} [Cu(en) ₂ (H ₂ O)] ₂ {[VNb ₁₂ O ₄₀ (VO) ₂][Cu(en) ₂][Cu(bipy) ₂]} · 7 H ₂ O	bipy	⁴⁶
{[Cu ₆ (phen) ₆ (H ₂ O) ₃][V ₄ Nb ₁₀ (OH) ₂ O ₄₀]} ₂ · 13 H ₂ O	phen	⁴⁷
{[Zn(bipy) ₂] ₃ [Nb ₁₀ O ₂₈]} · 3 H ₂ O _n	bipy	⁴¹
{[Co(bipy) ₂] ₃ [Nb ₁₀ O ₂₈]} · 1.5 H ₂ O _n	bipy	⁴¹
[Ni(bipy) ₂] ₃ [Nb ₁₀ O ₂₈] · 2 H ₂ O	bipy	⁴²
[Ni(bipy) ₃]{[Ni(bipy) ₂] ₂ [Nb ₁₀ O ₂₈]} · 8.5 H ₂ O	bipy	⁴²
[Ni(phen) ₃]{[Ni(phen) ₂] ₂ [Nb ₁₀ O ₂₈]} · 8 H ₂ O	phen	⁴²

$[\text{Zn}(\text{phen})_3]\{\text{[Zn}(\text{phen})_2\text{]}_2[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]\} \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$	phen	42
$[\text{Co}(\text{phen})_3]\{\text{[Co}(\text{phen})_2\text{]}_2[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]\} \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$	phen	42
$\text{K}_3\text{Na}_2[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2]\{\text{CuNb}_{11}\text{O}_{35}\text{H}_4\} \cdot 22 \text{ H}_2\text{O}$	phen	48
$\text{K}_4\text{Na}[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})\}_2]\{\text{CuNb}_{11}\text{O}_{35}\text{H}_4\} \cdot 25 \text{ H}_2\text{O}$	bipy	48
$[\text{Cu}(\text{en})_2]_2\{\text{[Cu}(\text{phen})][\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 10.5 \text{ H}_2\text{O}$	phen	36
$[\text{Cu}(\text{en})_2]_2\{\text{[Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$	bipy	36
$[\text{Cu}(1,2\text{-dap})_2]_2\{\text{[Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$	bipy	36
$\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}[\text{Cu}(\text{bipy})]_2[\text{Cu}(\text{bipy})_2]_2\} \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$	bipy	49
$\text{K}_6[\{\text{Ru}(p\text{-cym})\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$	<i>p</i> -cym	50
$\text{K}_4\text{-trans-}[\{\text{Ru}(p\text{-cym})\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$	<i>p</i> -cym	50
$[\{\text{Ru}(p\text{-cym})\}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$	<i>p</i> -cym	50
$\text{Cs}_4[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 8 \text{ MeOH} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	benzene	51
$\text{Cs}_4[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 4 \text{ MeOH} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	benzene	51
$\text{Na}_4[\text{trans-}((\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru})_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14.125 \text{ MeOH} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	benzene	52
$\text{K}_4[\text{trans-}(\text{Cp}^*\text{Rh})_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 4 \text{ MeOH} \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$	Cp^*	52
$\text{K}_4[\text{trans-}(\text{Cp}^*\text{Ir})_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 10 \text{ MeOH} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	Cp^*	52
$\text{Na}_4[\text{trans-}\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 22 \text{ H}_2\text{O}$	Cp^*	53
$\text{K}_4[\text{trans-}\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 22 \text{ H}_2\text{O}$	Cp^*	53
$\text{K}_4[\text{trans-}(\text{Cp}^*\text{Rh})_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$	Cp^*	54
$\text{Na}_3[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}_2\text{TeNb}_5\text{O}_{19}] \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$	Cp^*	55
$\text{K}_6[\text{H}\{\text{Cu}(\text{phen})\}_{12}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Te}_5\text{Nb}_{15.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{57})_2] \cdot 48 \text{ H}_2\text{O}$	phen	56
$\{\{\text{[Cu}(\text{phen})\}_6(\text{H}_2\text{O})\}_2[\text{Cu}(\text{en})_2]_3(\text{HTe}_{10}\text{Nb}_{31}\text{CuO}_{114})\} \cdot 52 \text{ H}_2\text{O}$	phen	56
$(\text{CN}_3\text{H}_6)_8\text{K}_4\{\text{[Cu}(\text{phen})]_5[\text{Nb}_6\text{O}_{19}][\text{As}_2\text{Nb}_6\text{O}_{22}]\}_2 \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$	phen	57
$(\text{CN}_3\text{H}_6)_4\text{H}_4[\text{Cu}(\text{phen})]_2[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$	phen	57
$\text{K}_3[\{\text{Cu}(\text{bipy})\}_6(\text{PNb}_{12}\text{O}_{40})] \cdot 42 \text{ H}_2\text{O}$	bipy	58
$\text{K}_2[\{\text{Cu}(\text{bipy})\}_6(\text{HAsNb}_{12}\text{O}_{40})] \cdot 42 \text{ H}_2\text{O}$	bipy	58

Since the molecular structures of bipy and phen are similar to each other, several compounds reported in literature exhibit comparable structural features. For example, the central structural motif $\{\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}\}$ in $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]\{\text{Ni}(\text{bipy})_2[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]\} \cdot 8.5 \text{ H}_2\text{O}$ and $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\{\text{Ni}(\text{phen})_2[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]\} \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ ⁴² (Figure 1a) is covalently expanded by two $[\text{Ni}(\text{bipy}/\text{phen})_2]^{2+}$ complexes and charge balance is achieved by an additional $[\text{Ni}(\text{bipy}/\text{phen})_3]^{2+}$ complex. In the structures of $\text{K}_4\text{Na}[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})\}_2]\{\text{CuNb}_{11}\text{O}_{35}\text{H}_4\} \cdot 25 \text{ H}_2\text{O}$ and $\text{K}_3\text{Na}_2[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2]\{\text{CuNb}_{11}\text{O}_{35}\text{H}_4\} \cdot 22 \text{ H}_2\text{O}$ ⁴⁸ (Figure 1b) the $\{\text{CuNb}_{11}\text{O}_{35}\text{H}_4\}$ cluster core contains a $\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}$ unit which is expanded by one Cu^{2+} cation having three bonds to μ_2 -bridging O^{2-} anions. This Cu^{2+} cation is further covalently bonded via two terminal O atoms to form a $\{\text{Nb}_5\text{O}_{16}\}$ fragment. The structure is completed by two $[\text{Cu}(\text{bipy}/\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ cationic complexes bonded to the cluster through Cu-O bonds. For the compounds $[\text{Cu}(\text{en})_2]_2\{\text{Cu}(\text{phen})[\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 10.5 \text{ H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}(\text{en})_2]_2\{\text{Cu}(\text{bipy})[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ ³⁶ (Figure 1c) one $[\text{Cu}(\text{bipy}/\text{phen})]^{2+}$ and one $[\text{Cu}(\text{bipy}/\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ as well as four $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ complexes are attached to a $\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}$ moiety. A layer arrangement is generated by the $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ complexes displaying Cu-O bonds to terminal O^{2-} anion of neighboured cluster anions.

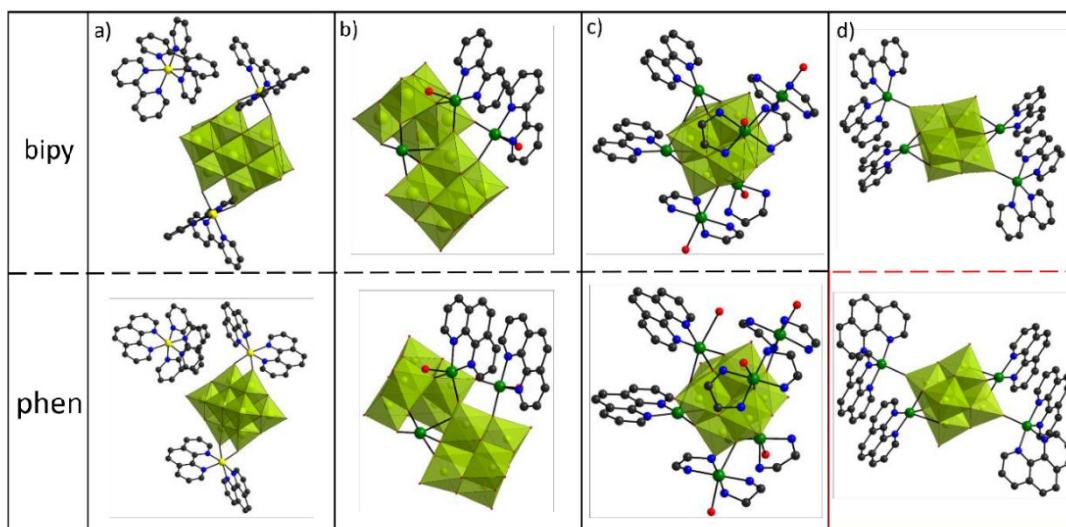


Figure 1. Structures of PONb compounds with transition metal cation centred bipy/phen

complexes. a) $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]\{\text{[Ni}(\text{bipy})_2\]_2[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]\} \cdot 8.5 \text{ H}_2\text{O}$ and

$[\text{Ni}(\text{phen})_3]\{\text{[Ni}(\text{phen})_2\]_2[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]\} \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ ⁴²,

b) $\text{K}_4\text{Na}[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})\}]_2\{\text{CuNb}_{11}\text{O}_{35}\text{H}_4\} \cdot 25 \text{ H}_2\text{O}$ and

$\text{K}_3\text{Na}_2[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}]_2\{\text{CuNb}_{11}\text{O}_{35}\text{H}_4\} \cdot 22 \text{ H}_2\text{O}$ ⁴⁸,

c) $[\text{Cu}(\text{en})_2]_2\{[\text{Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ and

$[\text{Cu}(\text{en})_2]_2\{[\text{Cu}(\text{phen})][\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 10.5 \text{ H}_2\text{O}$ ³⁶,

d) $\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}[\text{Cu}(\text{bipy})]_2[\text{Cu}(\text{bipy})_2]_2\} \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$ ⁴⁹ and the title compound highlighted in red.

All these compounds display topologically similar structures as shown in (Figure 1) where the presence of bipy or phen seems to have no pronounced effect on the structural properties of the cluster anion. To check whether the observations made for these compounds are accidentally or a systematic structural feature for such hexaniobate based compounds prompted us to prepare the new compound $\{[\text{Cu}(\text{phen})]_2[\text{Cu}(\text{phen})_2]_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$ (**I**), which is the counterpart of $\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}[\text{Cu}(\text{bipy})]_2[\text{Cu}(\text{bipy})_2]_2\} \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$ reported in literature (Figure 1d).⁴⁹ Herein we present

the room temperature synthesis, crystal structure and selected properties including water sorption of compound **I**.

Experimental Section

Characterization Techniques. Single crystal data collection was performed using an Imaging Plate Diffraction System (IPDS-2) from STOE & CIE with Mo-K α -radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). A numerical absorption correction was performed (T_{\min}/T_{\max} : 0.6804/0.8432). Structure solution done with SHELXT⁵⁹ and structure refinement was performed using SHELXL-2018.⁶⁰ All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined isotropic with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$. The O-H H atoms of the water molecules were not located but considered in the calculation of the formula and the molecular weight. The crystal investigated was slightly non-merohedral twinned. Both individuals were indexed separately (ratio about 80:20), but a twin-refinement using data in HKLF-5 format leads to very poor reliability factors. Therefore, the twinning was not considered and enhanced reliability factors were obtained. Selected crystal structure data and details of the structure refinement can be found in (Table S1).

Crystallographic data (excluding structure factors) for the structure in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK. Copies of the data can be obtained free of charge on quoting the depository number CCDC-2014722 (**I**) (Fax: +44-1223-336-033; E-Mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

The X-ray powder diffraction patterns (XRD) were measured in transition geometry using a STOE Stadi-P diffractometer with a MYTHEN 1K detector (by DECTRIS) using monochromatic Cu-K α_1 radiation ($\lambda = 1.540598$ Å, Ge monochromator). The XRD pattern could be successfully

modelled with a Pawley fit. Very small amounts of an impurity phase are present, but a good agreement of calculated and measured intensities was achieved with $R_{wp} = 3.36$ and a goodness of fit (GOF) = 1.79 (Figure S1, Table S2).

In-situ XRD investigations were done in reflection geometry on a Panalytical Empyrean with Cu-K α radiation ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$), a focusing mirror and a PIXcel1D detector. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analysis was performed with a Philips Environmental Scanning Electron Microscope ESEM XL30 equipped with an EDX detector. CHN elemental analyses were measured with a EURO EA Elemental Analyzer (EURO VECTOR). Infrared spectra (IR) were recorded on a Bruker Alpha-P IR spectrometer in a range of 100 - 4000 cm^{-1} . The UV-vis measurements were performed on a two-channel spectrometer Cary 5 (Varian Techtron Pty., Darmstadt, 200 - 3000 cm^{-1}) using BaSO $_4$ as a white standard. The data were calculated with the Kubelka-Munk relation for diffuse reflectance data. Thermogravimetric measurements (TG-DTG) were done on a Linseis STA PT1600 device under dynamic air atmosphere (gas flow: 75 mL/min; heating rate: 4 K \cdot min $^{-1}$). The water vapor sorption experiments was performed with a BEL JAPAN Inc. Belsorpmax apparatus. The sample was dried at room temperature under reduced pressure (10^{-2} kPa) for 12 h. The sorption isotherms were measured at 298 K. Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectra was measured on a Bruker EMXplus spectrometer cooled with liquid nitrogen ($T = 77 \text{ K}$) in a 1 mm quartz tube. The device is equipped with a Bruker dual mode X-band cavity and a PremiumX microwave bridge.

Syntheses. For the syntheses of the new compounds all chemicals except the precursor K $_8$ [Nb $_6$ O $_{19}$] \cdot 16 H $_2$ O were purchased and used without further purification (Nb $_2$ O $_5$ \cdot x H $_2$ O: H.C. Starck; Cu(NO $_3$) $_2$ \cdot 3 H $_2$ O: Merck, >99 %; 1,10-Phenamtroline anhydrous: abcr, 99 %; KOH:

Grüssing, 85 %; Dimethylsulfoxide (DMSO): Grüssing, 99 %. The precursor $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$ was synthesized as described in literature.³⁷

Synthesis of $\{[\text{Cu}(\text{phen})]_2[\text{Cu}(\text{phen})_2]_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$ (I). 36.0 mg (0.15 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ and 81.0 mg (0.45 mmol) 1,10-phenantroline were dissolved in a mixture of 4 mL DMSO and 1 mL H_2O . Separately, 82.4 mg (0.06 mmol) $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$ were dissolved in 4 mL H_2O . Additionally 4 mL of a 2:1 H_2O :DMSO mixture was prepared. The solution with the copper complex was placed in a FIOLEX test-tube, and afterwards the 2:1 H_2O :DMSO mixture was carefully layered on top followed by the solution containing the hexaniobate anion. The test-tube with three layers of solution was sealed with Parafilm and left at ambient conditions. The synthetic procedure described here was necessary for the successful preparation of the title compound due to the following observations. The solubility of $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$ is too low in pure DMSO preventing crystallization of new compounds, while the Cu complex exhibits a good solubility in DMSO: H_2O mixtures. If an aqueous solution of $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$ is mixed with the Cu complex containing DMSO: H_2O mixture, DMSO diffuses into the aqueous solution leading to precipitation of the hexaniobate. Hence, we introduced a third layer which allows slow interdiffusion of the starting materials. Over 2 weeks green sheet-like crystals were obtained in relatively low yield of a few percent based on Nb (Figure S2). Increasing the reaction time to 6 weeks a larger yield was obtained. But neither variation of the educt concentration nor changing the ratio of the solvents led to a significant increase of the yield. After filtration the crystals gain cracks within minutes and in vacuum the crystals burst into powder (Figure S2) due to the loss of crystal water. CHN: $\text{C}_{72}\text{H}_{96}\text{Cu}_4\text{N}_{12}\text{Nb}_6\text{O}_{43}$ (2629.22 g/mol) calcd. in %: C 32.89, H 3.68, N 6.39; found: C 35.46, H 2.87, 6.84; EDX: calcd. in %: Cu 40.0, Nb 60.0; found: Cu 40.7, Nb 59.3.

Results and Discussion

Crystal structure. $\{[\text{Cu}(\text{phen})]_2[\text{Cu}(\text{phen})_2]_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ (**I**) crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with 1 formula unit per unit cell. All atoms except the central O atom of the cluster anion, which is located on a centre of inversion, occupy general positions. The asymmetric unit consists of three Nb atoms, ten unique O atoms, two Cu atoms and three phen ligands. Six edge-sharing NbO_6 octahedra form the Lindqvist ion $\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}^{8-}$. The bond valence sum (BVS) analysis^{61–63} yields +5 for the Nb centres (range: 5.00 to 5.19; average: 5.08; Table S3). Three different types of Nb–O bonds can be distinguished: Nb=O_{term} bonds between 1.762(4) and 1.774(4) Å, Nb– μ_2 -O bridging bonds from 1.903(4) to 2.078(4) Å and Nb– μ_6 -O bridging in a range of 2.3707(5) – 2.3845(5) Å (Table S4). These values are in good agreement with literature data.^{31,36,37,49,64,65} Both Cu^{2+} ions are in a fivefold coordination environment with one Cu^{2+} being coordinated to three μ_2 -O atoms of the cluster anion and two N atoms of one phen ligand. The second Cu^{2+} cation has bonds to one terminal O atom of the cluster and four N atoms of two phen molecules (Figure 2).

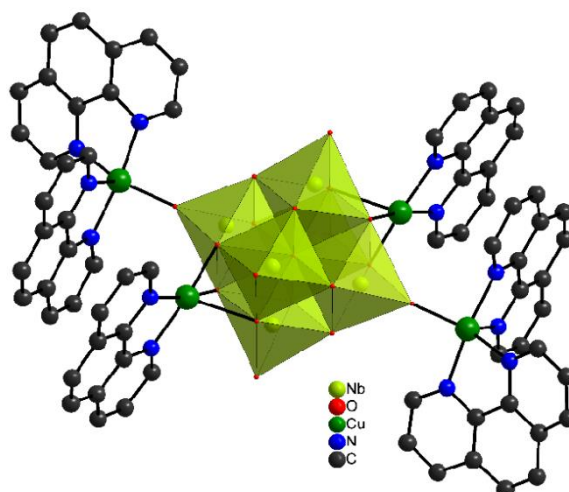


Figure 2. View of the crystal structure of the $\{[\text{Cu}(\text{phen})]_2[\text{Cu}(\text{phen})_2]_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}$ cluster. H atoms are omitted for clarity.

The Cu-O (1.914(5) - 2.361(4) Å) and Cu-N bond lengths (1.986(5) - 2.058(5) Å) resemble values reported in literature.^{36,38,46,48,49,66,67} The coordination sphere of Cu1 can be described as a slightly distorted square pyramid indicated by the tau-descriptor (τ) with a value of 0.07 ($\tau = 0$ for a perfectly square pyramidal coordination and $\tau = 1$ for a perfectly trigonal bipyramidal coordination)⁶⁸, where the basal plane is formed by N1, N2, O7 and O8, while O5 occupies the apex of the pyramid. The distortion of the square pyramid is further evidenced by the angles around the Cu1²⁺ cation (Table S5). For Cu2 the τ value of 0.44 demonstrates a strong distortion of the polyhedron which neither corresponds to a square pyramidal nor trigonal bipyramidal coordination (Figure 3), which is reflected by the angles ranging from 79.59(19) to 169.69(19) ° (Table S5). We note that these values were found for Cu²⁺ centred complexes exhibiting a similar environment.^{36,48,49,66} We note that the τ values for the two unique Cu²⁺ cations in the related compound with bipy as ligand are 0.05 and 0.36 with corresponding angles between 75.92(12) and 176.10(15) °.⁴⁹ Applying the minimal bonding ellipsoid approach⁶⁹ the volumes of these polyhedra were calculated as 31.42 Å³ (Cu1) and 33.61 Å³ (Cu2). The shape parameter S at -0.02 (Cu1) and -0.04 (Cu2) indicates a slight compression of both polyhedra. Similar values are found for the related compound with 31.26 Å³ (S = 0.01) for Cu1 and 32.60 Å³ (S = -0.11) for Cu2.⁴⁹ The data of these analyses demonstrate that the type of ligand has only a small effect on the geometry of the Cu centered complexes.

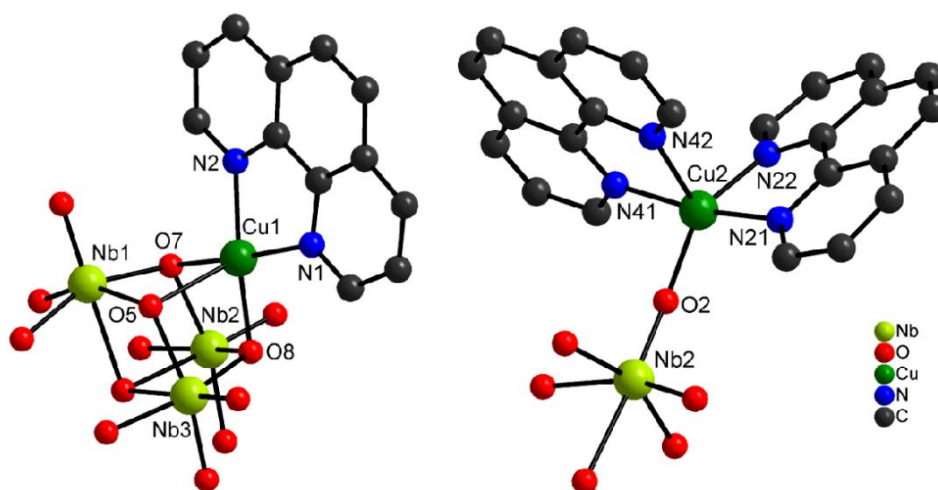


Figure 3. View of the coordination environments of the complexes in the structure of compound I. H atoms are omitted for clarity and only selected atoms are labelled.

The cluster anions are arranged in a layer-like fashion (Figure 4, bottom) in an ...ABAB... stacking sequence (Figure 4, top) with an ‘interlayer’ separation of ≈ 4.4 Å (measured from coordinate to coordinate). Each cluster anion is surrounded by ten phen molecules, where six originate from complexes covalently attached to the cluster core and the remaining four molecules from adjacent clusters. Between the aromatic ligands π - π interactions in different fashions, like parallel face-centred sandwich type, parallel offset sandwich type and perpendicular T-shaped arrangement may be postulated (Figure S3).^{70–73} The sandwich type arrangement results in centroid-centroid distances of the phen ligands from 3.501 to 4.031 Å and the for the T-shaped arrangement the intermolecular distance is 3.535 Å (Table S6) which is in agreement with literature values.^{42,47–49}

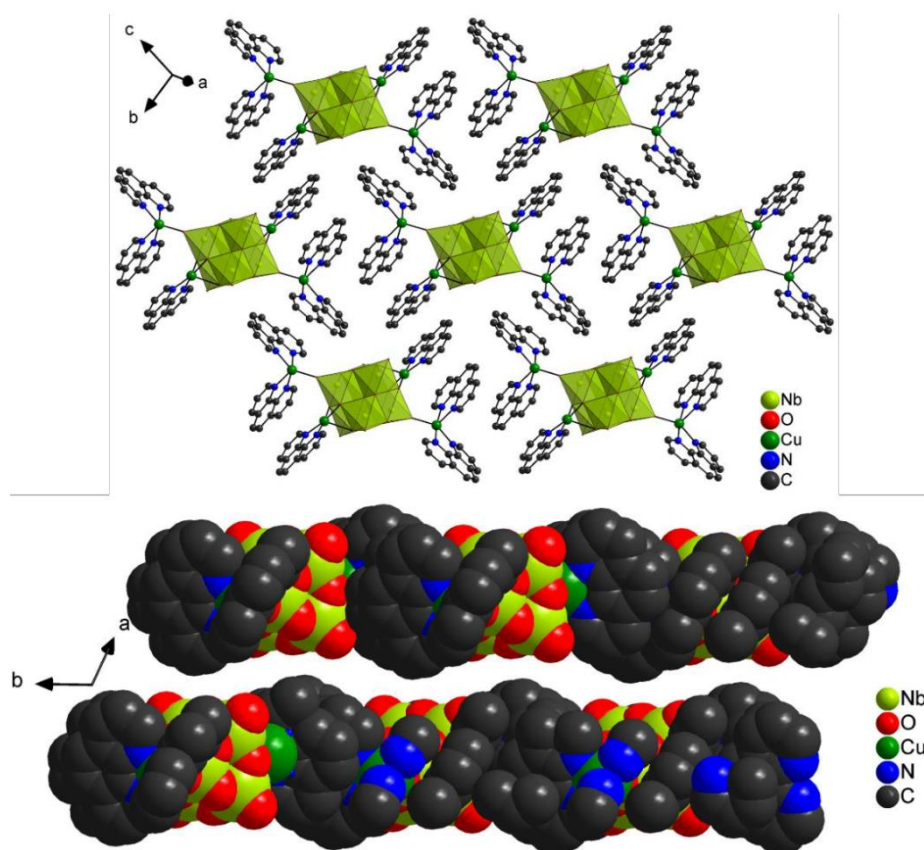


Figure 4. top: view of the packing of the cluster molecules; bottom: layers of cluster molecules in space filling view. H atoms are omitted for clarity.

Between the layers of the anions layers of H₂O molecules (Figure S4 and S5) are observed, and taking the O-O distances below 3.04 Å (Table S7) for as possible hydrogen bond formation a layer type L4(4)6(4)7(6)10(4)23(12) cluster (Figure 5) is formed according to the nomenclature given in literature.^{74–76} The water molecules are also interacting with the cluster ion with O···O distances between 2.690 to 2.862 Å (Figure S6, Table S8).

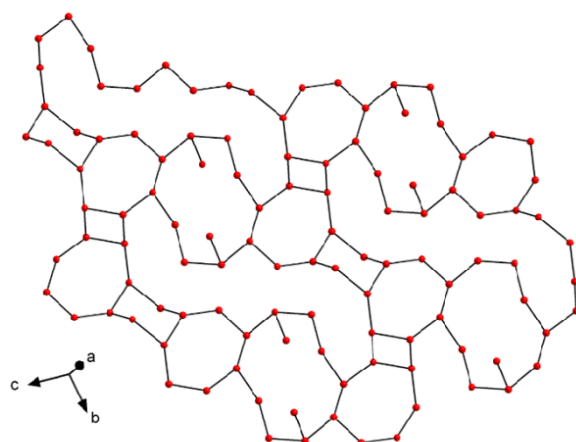


Figure 5. View of the layered arrangement of the water cluster in the structure of **I**.

To gather similarities between the structure of the title compound and the analogous bipy containing structure the overlay feature of Olex² ^{77,78} was used (Figure 6). Considering only the hexaniobate skeleton a root mean square deviation (RMSD) of 0.026 Å is obtained, and taking also the Cu²⁺ cations into account the RMSD value increases to 0.162 Å. A more significant deviation is observed when also the N atoms are considered leading to RMSD = 0.338 Å. Despite these deviations the data indicate that the topology of the compounds is very similar. An analysis was also performed for the other pairs shown in Figure 1 (Figure S7) and the results are summarized in Table S9. In summary, for these pairs the RMSD values are relatively small if the ligands are not considered in the analysis.

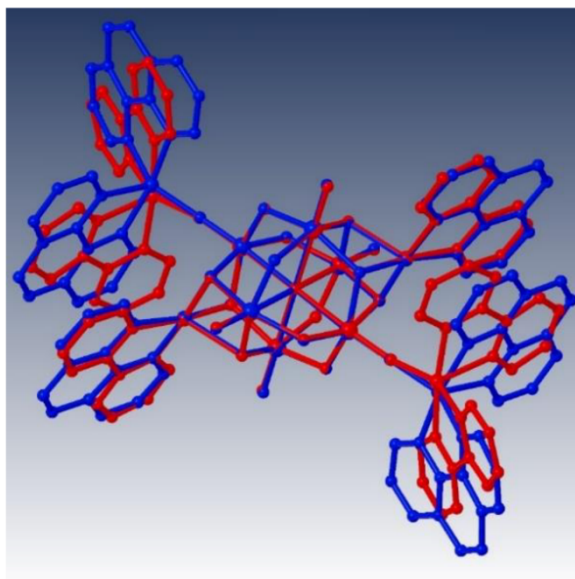


Figure 6. Overlay presentation of $\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}[\text{Cu}(\text{bipy})]_2[\text{Cu}(\text{bipy})_2]_2\} \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ ⁴⁹ (in red) and the title compound (in blue).

Spectroscopic properties. The IR spectrum of the title compound (Figure S8 and S9, assignment Table S10) shows a broad absorption of H_2O centred at 3300 cm^{-1} , typical bands for the aromatic ligand of the $[\text{Cu}(\text{phen})]^{2+}$ complexes in a range of 3052 to 1050 cm^{-1} . The Cu-N bands are found at 387 cm^{-1} and the Cu-O bands at 516 and 535 cm^{-1} . For the hexaniobate cluster typical absorption bands are located at $\sim 910 - 270 \text{ cm}^{-1}$ assigned as $\text{Nb}=\text{O}_t$ and Nb-O stretching and $\text{O}-\text{Nb}=\text{O}_t$ and Nb-O-Nb deformation vibrations. These values are in good agreement with data reported for polyoxoniobates.^{66,79–83}

The UV-vis spectrum (Figure S10) presented as Kubelka-Munk plot^{84,85} shows at least three distinct absorption maxima at 1025 nm (1.21 eV , 9756 cm^{-1}), 747 nm (1.66 eV , 13387 cm^{-1}) and 367 nm (3.38 eV , 27248 cm^{-1}). The absorption at 367 nm may be assigned to a ligand-to-metal charge transfer (LMCT) transition.⁴⁸ The other two absorption maxima most probably are d-d

transitions from $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ (1025 nm) and $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ (747 nm).⁸⁶ The metal-to-ligand charge transfer transition could be determined via the Tauc square plot as 4.23 eV (Figure S10).

Thermoanalytical investigations. The thermogravimetric curve (Figure S11) shows two mass losses until 400 °C. The first step is accompanied by a mass loss of 7.2 % until 100 °C followed by a long plateau up to 310 °C. The thermal reaction is accompanied by a DTG signal at $T_{Peak} \approx 75$ °C. We note that the experimental mass loss is much lower than expected for the emission of 24 H₂O molecules (calculated: 16.4%). The difference can be explained by removal of crystal water during handling and by purging the chamber of the instrument with air. A large weight change of 43.5 % occurs above 320 °C which is accompanied by a strong endothermic DTA signal at $T_{Peak} = 355$ °C. Most likely the phen ligands are removed during this thermal reaction. A further weight loss of 2.9 % occurs up to 800 °C. The X-ray powder pattern of the product obtained at $T = 800$ °C shows reflections of CuNb₂O₆ and Cu₃Nb₂O₈ (Figure S12).⁸⁷

Water vapour sorption measurement. The pronounced mass loss step and the long plateau in the TG curve encouraged us to perform water sorption experiments. The water uptake in mol/mol is plotted against the relative humidity p/p_0 and the water vapour sorption isotherm of **I** shows an uptake of 23 water molecules per formula unit in two distinct steps (Figure 7). The adsorption isotherm resembles a type **VI** isotherm, which is associated with a layer-by-layer adsorption on a uniform surface.^{88,89} This adsorption isotherm is only rarely observed and was reported for the adsorption of benzene on silicates (zeolites)⁹⁰ or xenon on graphite nanotubes.⁹¹ In the case of water adsorption the type **VI** isotherm was reported for metal-organic frameworks (MOFs) like Cr-MIL-101 and CAU-10 where the two step adsorption is induced by different pore sizes.^{92,93} The first significant water uptake of compound **I** occurs above a p/p_0 value of 0.3 with approximately 11 water molecules adsorbed at $p/p_0 \approx 0.4$, and the second step of water uptake

starts at $p/p_0 \approx 0.55$ with incorporation of another 9 water molecules. Until $p/p_0 = 0.91$, 23 water molecules were adsorbed, which is in good agreement with the 24 water molecules in the title compound. The relative pressure at which half of the total water capacity is absorbed α is at 0.42 (α increases with hydrophobicity).⁹² We hypothesize that the uptake of the first ten molecules may be caused by the strong hydrogen bonding interactions between O^{2-} of the anion and H_2O (Figure 8) ($O\cdots O$ separations: 2.690 to 2.758 Å; average: 2.733 Å). We assume that the interaction between these H_2O molecules and the O^{2-} anions of the anion is stronger than between H_2O molecules themselves, which are then incorporated at higher water partial pressure. In the water desorption branch the sample shows a hysteresis where in a first step ≈ 11 H_2O molecules are released at a value of ≈ 0.3 p/p_0 . Decreasing the partial pressure below this value only another three H_2O molecules are released. Due to kinetic hindering the remaining water molecules could not be desorbed.

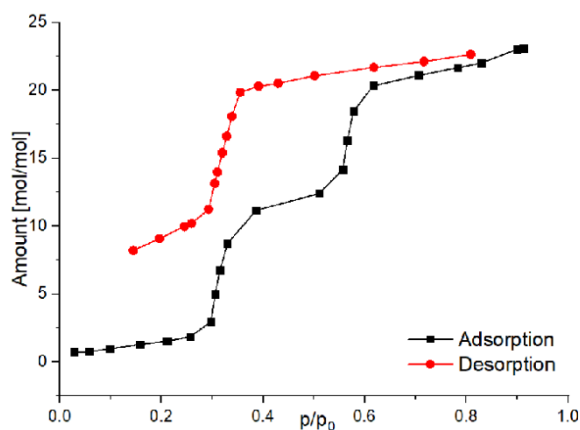


Figure 7. Water sorption isotherm of compound I. Adsorption presented in black, desorption in red.

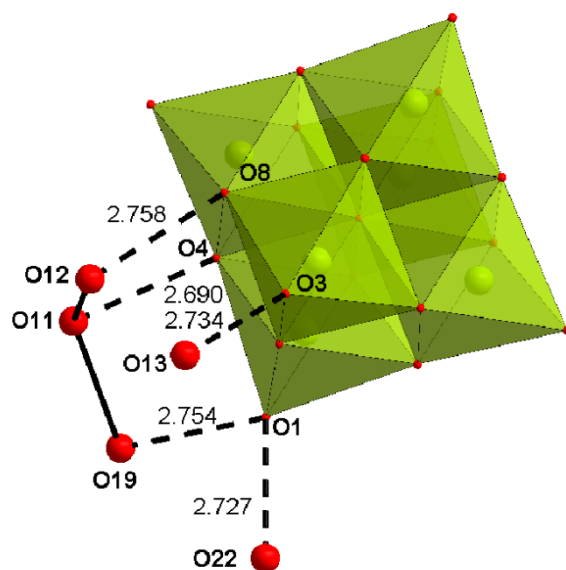


Figure 8. Representation of possible interactions of the water molecules and the cluster anion which are shown as dashed lines. Labels for the relevant O atoms and O...O distances in Å are displayed. Note that only the crystallographically unique oxygen atoms are shown.

Before the sorption measurement the sample was dried in vacuum and an X-ray powder pattern was measured indicating pronounced structural changes including shifts of reflections, a significant broadening of some reflections and a loss of long range order as evidenced by low reflection intensities.

The water sorption experiment was repeated and stopped at $p/p_0 = 0.3$ and 0.5 to take a powder diffraction patterns of the samples. At $p/p_0 = 0.3$ only slight changes are observed in the pattern compared to that recorded for the dried sample. A significant improvement of crystallinity and a better long range order occurs for the sample recovered at $p/p_0 = 0.5$, indicative for an intermediate phase. The diffraction pattern of the sample recovered at $p/p_0 = 0.15$ in the desorption branch is similar to that measured for the material obtained at $p/p_0 = 0.5$, but also some difference are seen. This indicates that another crystalline phase was formed with a differing H_2O content. Attempts to

index the different powder patterns failed due to the low quality at higher scattering angles. To check whether the pristine structure can be formed by water uptake, the sample obtained at $p/p_0 = 0.15$ was treated with a water droplet. As can be seen in Figure S13 the powder pattern of this sample is very similar to that of the pristine material and a Pawley Fit yields lattice parameters which match well with those determined for the pristine sample (Figure S14, Table S2). This finding clearly evidences that removal of H₂O does not destroy the main building units and the crystal structure can be rebuild upon contact with water.

Additionally an *in-situ* XRD experiment was performed in reflection geometry (Figure 9 and S15). This set-up allows following mainly the time dependent changes of the (100) reflection. Prior to the experiment the sample was treated with tiny amounts of water and during the evaporation of the water, powder patterns were measured in 5 min time frames.

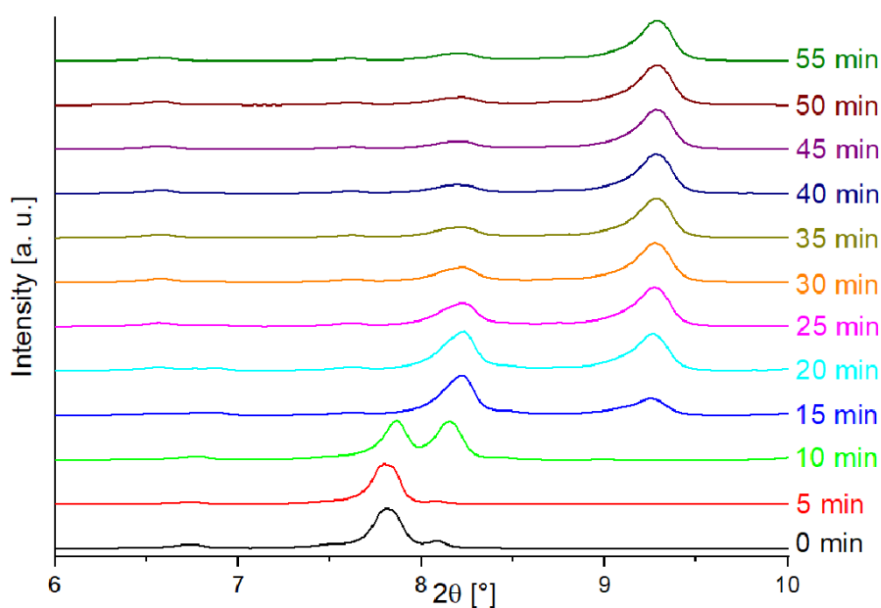


Figure 9. Time dependent *in-situ* X-ray powder diffraction patterns of compound **I** after treatment with water. During the evaporation of the water every 5 min a pattern was measured. Note: an offset was used for better visualization of the individual patterns.

After 10 min a second Bragg reflection appears at higher scattering angle ($2\theta = 8.2^\circ$) besides the (100) of the original material. This observation indicates formation of domains with a lower water content compared to the pristine sample. After 15 min. the (100) reflection of the starting material disappeared and another Bragg reflection ($2\theta = 9.3^\circ$) occurs which coexists with that observed at $2\theta = 8.2^\circ$ until the end of the experiment after 55 min. The intensity of the reflection at $9.3^\circ 2\theta$ gains intensity on cost of the reflection located at $8.2^\circ 2\theta$, i.e. the domains leading to the Bragg reflection a $8.2^\circ 2\theta$ are successively transformed into the coherently scattering crystallites responsible for the reflection at $9.3^\circ 2\theta$. Interestingly the latter reflection was also observed in the X-ray powder pattern measured in the sorption experiment for the sample recovered at $p/p_0 = 0.5$ where about 12 H₂O molecules were absorbed (Figure S16), i.e. roughly half of the crystal water molecules are emitted during the in-situ experiment.

Electronic Properties. The electronic properties of the Cu²⁺ cations are strongly affected by the coordination geometry. In case of a square pyramidal environment the energetically lowest is $d_{x^2-y^2}$ orbital while for a trigonal bipyramid the d_{z^2} orbital has the lowest energy. In the title compound Cu²⁺ centered complex is a slightly distorted square pyramid, whereas the other polyhedron around the second Cu²⁺ cation is strongly distorted and is in between these coordination possibilities. For an intermediate geometry three g values should be observed in the EPR spectrum.⁹⁴ The EPR spectrum measured at 77 K (Figure 10) shows three signals, suggesting the ground state is a combination of the d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$ orbitals. The signals are very broad and individual signals are not well resolved which is most probably caused by the presence of the two different environments around the Cu²⁺ cations. The g values could be estimated as $g_x = 2.23$, $g_y = 2.08$ and $g_z = 1.90$, where the value for g_x is in the range of comparable coordinated complexes and g_y and g_z are shifted to lower values.⁹⁴⁻⁹⁶

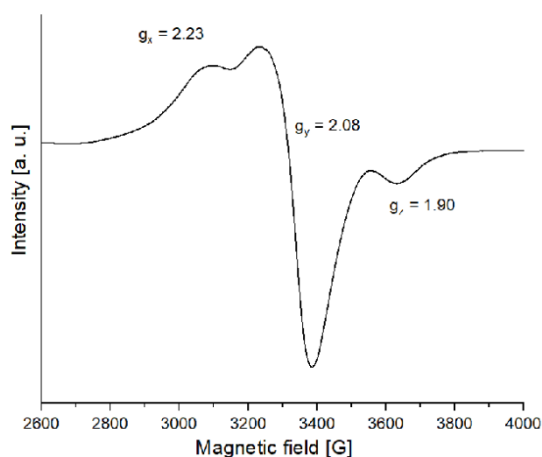


Figure 10. EPR spectrum of compound **I** at 77 K.

Conclusion

We successfully synthesized and characterized $\{[\text{Cu}(\text{phen})][\text{Cu}(\text{phen})_2]_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$ with the aim to investigate topological similarities of polyoxoniobates containing transition metal complexes coordinated either by bipy or phen. The comparison with the analogous compound $\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}[\text{Cu}(\text{bipy})]_2[\text{Cu}(\text{bipy})_2]_2\} \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$ demonstrates that the type of ligand has only a minute influence onto the geometry of the anion. One of the two independent $[\text{Cu}(\text{phen})]^{2+}$ complexes is in a slightly distorted square pyramidal coordination environment and the second complex exhibits a polyhedron between square pyramidal and trigonal bipyramidal geometry. The EPR spectrum reflects the distorted coordination geometry of the Cu^{2+} cations. The clusters are organized in a layer-like fashion with water molecules are located mainly in the interlayer space. Some of these water molecules are released under ambient conditions accompanied by structural changes and formation of intermediate species, indicated by the room temperature *in-situ* XRD measurement. Upon treatment with water the pristine structure is recovered. Water sorption experiments evidence

that the crystal water molecules are integrated in a step-like manner which may be explained by different strengths of hydrogen bonding interactions.

Associated Content

The supporting information is available free of charge at XXX.

Additional tables with selected bond lengths and angles, BVS analysis, images of the structure, pictures of the crystals, IR spectra and assignment of the bands, UV/vis spectra, the TG curve and powder patterns are found in the supporting information.

Author Information

Corresponding Author

*E-mail: wbesch@ac.uni-kiel.de

ORCID

Christian Näther: 0000-0001-8741-6508

Wolfgang Bensch: 0000-0002-3111-580X

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

Acknowledgements

Financial support by the State of Schleswig-Holstein is gratefully acknowledged. We thank *Inke Jeß* for the single crystal measurement and the TG measurement, *Stephanie Pehlke* and *Jaqueline*

Pick for the IR and UV-vis measurements, *Mirjam Poschmann* and *Jannik Benecke* for the water vapour sorption measurements, *Jannik Junge* for the EPR measurement and *Dr. Sebastian Mangelsen* for the help with the *in-situ* XRD measurement.

References

- (1) Pope, M. T.; Müller, A. Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34–48.
- (2) Long, D.-L.; Tsunashima, R.; Cronin, L. Polyoxometalates: Building blocks for functional nanoscale systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736–1758.
- (3) Klemperer, W. G.; Marquart, T. A.; Yaghi, O. M. New Directions in Polyvanadate Chemistry: From Cages and Clusters to Baskets, Belts, Bowls, and Barrels. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 49–51.
- (4) Nyman, M. Polyoxoniobate chemistry in the 21st century. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8049–8058.
- (5) Monakhov, K. Y.; Bensch, W.; Kögerler, P. Semimetal-functionalised polyoxovanadates. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8443–8483.
- (6) Ammam, M. Polyoxometalates: formation, structures, principal properties, main deposition methods and application in sensing. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 6291–6312.
- (7) Bijelic, A.; Aureliano, M.; Rempel, A. The antibacterial activity of polyoxometalates: structures, antibiotic effects and future perspectives. *Chem. Comm.* **2018**, *54*, 1153–1169.

- (8) Borrás-Almenar, J. J.; Coronado, E.; Müller, A.; Pope, M. *Polyoxometalate Molecular Science*, 1. Ed; Springer-Science+Business Media, B. V.: Tenerife, Spain, 2001.
- (9) Gumerova, N. I.; Rompel, A. Synthesis, structures and applications of electron-rich polyoxometalates. *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 4893.
- (10) Kortz, U.; Müller, A.; van Slageren, J.; Schnack, J.; Dalal, N. S.; Dressel, M. Polyoxometalates: Fascinating structures, unique magnetic properties. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2315–2327.
- (11) Long, D.-L.; Burkholder, E.; Cronin, L. Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: From self assembly to designer materials and devices. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 105–121.
- (12) Mahnke, L. K.; Kondinski, A.; Warzok, U.; Näther, C.; van Leusen, J.; Schalley, C. A.; Monakhov, K. Y.; Kögerler, P.; Bensch, W. Configurational Isomerism in Polyoxovanadates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2972–2975.
- (13) Mahnke, L. K.; Warzok, U.; Lin, M.; Näther, C.; Schalley, C. A.; Bensch, W. New Water-Soluble Cluster Compound $\{Zn(en)_3\}_3V_{15}Sb_6O_{42}(H_2O) \cdot (Ethylenediamine)_3 \cdot 10 H_2O$ as a Synthon for the Generation of Two New Antimonato Polyoxovanadates. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5522–5528.
- (14) Mizuno, N.; Misono, M. Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 199–217.
- (15) Rhule, J. T.; Hill, C. L.; Judd, D. A.; Schinazi, R. F. Polyoxometalates in Medicine. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 327–357.

- (16) Ruhlmann, L.; Schaming, D. *Trends in Polyoxometalates Research*; Nova Science Publishers, Inc.: United States, 2015.
- (17) Seliverstov, A.; Forster, J.; Heiland, M.; Unfried, J.; Streb, C. The anion-binding polyanion: a molecular cobalt vanadium oxide with anion-sensitive visual response. *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 7840–7843.
- (18) Song, Y.-F. *Polyoxometalate-Based Assemblies and Functional Materials* 176; Springer International Publishing Group: Cham, Switzerland, 2017.
- (19) Streb, C. New trends in polyoxometalate photoredox chemistry: From photosensitisation to water oxidation catalysis. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1651–1659.
- (20) Vilà-Nadal, L.; Cronin, L. Design and synthesis of polyoxometalate-framework materials from cluster precursors. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 1154.
- (21) Warzok, U.; Mahnke, L. K.; Bensch, W. Soluble Hetero-Polyoxovanadates and Their Solution Chemistry Analyzed by Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 1405–1419.
- (22) Wutkowski, A.; Näther, C.; Kögerler, P.; Bensch, W. Antimonato polyoxovanadate based three-dimensional framework exhibiting ferromagnetic exchange interactions: Synthesis, structural characterization, and magnetic investigation of $\{\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3\text{V}_{15}\text{Sb}_6\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3280–3284.
- (23) Wutkowski, A.; Srinivasan, B. R.; Naik, A. R.; Schütt, C.; Näther, C.; Bensch, W. Synthesis, Structure, and Photochemistry of an Organic Heptamolybdate-Monomolybdate. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 2254–2263.

- (24) Yamase, T. Photo- and Electrochromism of Polyoxometalates and Related Materials. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 307–325.
- (25) Yamase, T.; Kumagai, S.; Prokop, P. V.; Ishikawa, E.; Tomsa, A.-R. $\{\text{Mo}_{96}\text{La}_8\}$ eggshell ring and self-assembly to $\{\text{Mo}_{132}\}$ Keplerate through Mo-blue intermediate, involved in UV-photolysis of $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ /carboxylic acid system at pH 4. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9426–9437.
- (26) Yamase, T.; Prokop, P. V. Photochemical Formation of Tire-Shaped Molybdenum Blues: Topology of a Defect Anion, $[\text{Mo}_{142}\text{O}_{432}\text{H}_{28}(\text{H}_2\text{O})_{58}]^{12-}$. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 466–469.
- (27) Dopta, J.; Mahnke, L. K.; Bensch, W. New pronounced progress in the synthesis of group 5 polyoxometalates. *CrystEngComm* **2020**, *22*, 3254–3268.
- (28) Huang, P.; Zhou, E.-L.; Wang, X.-L.; Sun, C.-Y.; Wang, H.-N.; Xing, Y.; Shao, K.-Z.; Su, Z.-M. New heteropolyniobates based on a bicapped Keggin-type $\{\text{VNb}_{14}\}$ cluster with selective adsorption and photocatalytic properties. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 9582–9585.
- (29) Li, N.; Liu, Y.; Lu, Y.; He, D.; Liu, S.; Wang, X.; Li, Y.; Liu, S. An arsenicniobate-based 3D framework with selective adsorption and anion-exchange properties. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 2220–2224.
- (30) Long, D.-L.; Tsunashima, R.; Cronin, L. Polyoxometallate als Bausteine für funktionelle Nanosysteme. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1780–1803.
- (31) Nyman, M.; Alam, T. M.; Bonhomme, F.; Rodriguez, M. A.; Frazer, C. S.; Welk, M. E. Solid-state Structures and Solution Behavior of Alkali Salts of the $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ Lindqvist Ion. *J. Clust. Sci.* **2006**, *17*, 197–219.

- (32) Bontchev, R. P.; Venturini, E. L.; Nyman, M. Copper-linked hexaniobate lindqvist clusters-variations on a theme. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4483–4491.
- (33) Hegetschweiler, K.; Finn, R. C.; Rarig Jr, R. S.; Sander, J.; Steinhauser, S.; Wörle, M.; Zubieta, J. Surface complexation of $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ with Ni(II): solvothermal synthesis and X-ray structural characterization of two novel heterometallic Ni-Nb-polyoxometalates. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 39–47.
- (34) Ozeki, T.; Yamase, T.; Naruke, H.; Sasaki, Y. Synthesis and Structure of Dialuminiohexaeuropiopentakis(hexaniobate): a High-Nuclearity Oxoniobate Complex. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 409–410.
- (35) Wang, H.; Liang, Z.; Liu, Q.; Zhang, D.; Wang, J. Synthesis, structure and photocatalytic hydrogen evolution of a silver-linked hexaniobate Lindqvist chain. *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *61*, 157–159.
- (36) Niu, J.; Fu, X.; Zhao, J.; Li, S.; Ma, P.; Wang, J. Two-Dimensional Polyoxoniobates Constructed from Lindqvist-Type Hexaniobates Functionalized by Mixed Ligands. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 3110–3119.
- (37) Müscher-Polzin, P.; Näther, C.; Bensch, W. A hexaniobate expanded by six $[\text{Hg}(\text{cyclam})]^{2+}$ complexes via Hg–O bonds yields a positively charged polyoxoniobate cluster. *Z. Naturforsch. B* **2020**, *75*, 233–237.
- (38) Dopta, J.; Krause, D.-C.; Näther, C.; Bensch, W. Controlling Fast Nucleation and Crystallization of Two New Polyoxoniobates. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 4130–4139.

- (39) Graeber, E. J.; Morosin, B. The Molecular Configuration of the Decaniobate Ion $[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$. *Acta Cryst. B* **1977**, *33*, 2137–2143.
- (40) Li, L.; Niu, Y.; Dong, K.; Ma, P.; Zhang, C.; Niu, J.; Wang, J. A Ni-containing decaniobate incorporating organic ligands: synthesis, structure, and catalysis for allylic alcohol epoxidation. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 28696–28701.
- (41) Shen, L.; Li, H.-C.; Chi, Y.-N.; Hu, C.-W. $\text{Zn}(2,2'\text{-bipy})_2/\text{Co}(2,2'\text{-bipy})_2$ linked decaniobate $[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ clusters–zigzag neutral chains. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 992–994.
- (42) Niu, J.; Wang, G.; Zhao, J.; Sui, Y.; Ma, P.; Wang, J. Zero- or One-Dimensional Organic–Inorganic Hybrid Polyoxoniobates Constructed from Decaniobate Units and Transition-Metal Complexes. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 1253–1261.
- (43) Nyman, M.; Bonhomme, F.; Alam, T. M.; Parise, J. B.; Vaughan, G. M. B. $[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$ and $[\text{GeNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$: Highly charged Keggin ions with sticky surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2787–2792.
- (44) Nyman, M.; Bonhomme, F.; Alam, T. M.; Rodriguez, M. A.; Cherry, B. R.; Krumhansl, J. L.; Nenoff, T. M.; Sattler, A. M. A general synthetic procedure for heteropolyniobates. *Science* **2002**, *297*, 996–998.
- (45) Bonhomme, F.; Larentzos, J. P.; Alam, T. M.; Maginn, E. J.; Nyman, M. Synthesis, Structural Characterization, and Molecular Modeling of Dodecaniobate Keggin Chain Materials. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1774–1785.
- (46) Guo, G.; Xu, Y.; Cao, J.; Hu, C. An unprecedented vanadoniobate cluster with 'trans-vanadium' bicapped Keggin-type $\{\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2\}$. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9411–9413.

- (47) Huang, P.; Qin, C.; Wang, X.-L.; Sun, C.-Y.; Yang, G.-S.; Shao, K.-Z.; Jiao, Y.-Q.; Zhou, K.; Su, Z.-M. An unprecedented organic-inorganic hybrid based on the first $\{\text{Nb}_{10}\text{V}_4\text{O}_{40}(\text{OH})_2\}^{12-}$ clusters and copper cations. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 103–105.
- (48) Niu, J.-Y.; Chen, G.; Zhao, J.-W.; Ma, P.-T.; Li, S.-Z.; Wang, J.-P.; Li, M.-X.; Bai, Y.; Ji, B.-S. Two novel copper-undecaniobates decorated by copper-organic cations $\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{L}\}_2\{\text{CuNb}_{11}\text{O}_{35}\text{H}_4\}^{5-}$ (L=1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridine) consisting of plenary and monolacunary Lindqvist-type isopolyniobate fragments. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 7082–7086.
- (49) Wang, J.-P.; Niu, H.-Y.; Niu, J.-Y. A novel Lindqvist type polyoxoniobate coordinated to four copper complex moieties: $\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}[\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})]_2[\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})_2]_2\} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 63–65.
- (50) Laurencin, D.; Thouvenot, R.; Boubekeur, K.; Proust, A. Synthesis and reactivity of $\{\text{Ru}(\text{p-cymene})\}_2^{2+}$ derivatives of $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$: A rational approach towards fluxional organometallic derivatives of polyoxometalates. *Dalton Trans.* **2007**, 1334–1345.
- (51) Abramov, P. A.; Zemerova, T. P.; Sokolov, M. N. Crystal Structure of $\text{Cs}_4[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 8\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Structural Overview of Hybrid Organometallic Hexametalates of Niobium and Tantalum: Alkali Metal Coordination Behavior. *J. Clust. Sci.* **2017**, 28, 725–734.
- (52) Abramov, P. A.; Vicent, C.; Kompankov, N. B.; Laricheva, J. A.; Sokolov, M. N. Unique solubility of polyoxoniobate salts in methanol: Coordination to cations and POM methylation. *RSC Adv.* **2016**, 6, 20240–20246.

- (53) Abramov, P. A.; Vicent, C.; Kompankov, N. B.; Gushchin, A. L.; Sokolov, M. N. Coordination of $\{C_5Me_5Ir\}^{2+}$ to $[M_6O_{19}]^{8-}$ (M = Nb, Ta) - Analogies and Differences between Rh and Ir, Nb and Ta. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 154–160.
- (54) Abramov, P. A.; Sokolov, M. N.; Virovets, A. V.; Floquet, S.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Cadot, E.; Vicent, C.; Fedin, V. P. Grafting $\{Cp^*Rh\}^{2+}$ on the surface of Nb and Ta Lindqvist-type POM. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 2234–2239.
- (55) Abramov, P. A.; Zemerova, T. P.; Moroz, N. K.; Kompankov, N. B.; Zhdanov, A. A.; Tsygankova, A. R.; Vicent, C.; Sokolov, M. N. Synthesis and Characterization of $[(OH)TeNb_5O_{18}]^{6-}$ in Water Solution, Comparison with $[Nb_6O_{19}]^{8-}$. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 1381–1389.
- (56) Liang, Z.; Zhang, L.; Li, Y.; Ma, P.; Niu, J.; Wang, J. Two Novel Heteropolyniobates Using TeO_3^{2-} as Template and Linker. *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 27–30.
- (57) Yang, Z.; Shang, J.; He, Y.; Qiao, Y.; Ma, P.; Niu, J.; Wang, J. A 1D Helical Chain Heteropolyniobate Templated by AsO_3^{3-} . *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 1967–1972.
- (58) Liang, Z.; Li, T.; Zhang, L.; Zheng, L.; Jia, W.; Mao, Q. Synthesis and characterization of two hexacopper-capped Keggin-type polyoxoniobates. *Inorg. Chem. Commun.* **2020**, 116, 107895.
- (59) Sheldrick, G. M. SHELXT - integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Cryst. A* **2015**, 71, 3–8.
- (60) Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst. C* **2015**, 71, 3–8.
- (61) Brown, I. D.; Altermatt, D. Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Cryst. B* **1985**, 41, 244–247.

- (62) Brown, I. D.; Shannon, R. D. Empirical bond-strength-bond-length curves for oxides. *Acta Cryst. A* **1973**, *29*, 266–282.
- (63) O'Keeffe, M.; Brese, N. E. Atom Sizes and Bond Lengths in Molecules and Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3226–3229.
- (64) Wang, G.; Ma, P.; Li, F.; Wang, J. A polyoxoniobate constructed from Lindqvist-type hexaniobates and copper coordinated cations. *J. Coord. Chem.* **2011**, *64*, 2718–2726.
- (65) Liang, Z.; Zhang, D.; Liu, Q.; Ma, P.; Niu, J.; Wang, J. A novel transition-metal-linked hexaniobate cluster with photocatalytic H₂ evolution activity. *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *54*, 19–20.
- (66) Inci, D.; Aydın, R.; Vatan, Ö.; Yılmaz, D.; Gençkal, H. M.; Zorlu, Y.; Cavaş, T. Binary and ternary new water soluble copper(II) complexes of l-tyrosine and substituted 1,10-phenanthrolines: Effect of substitution on DNA interactions and cytotoxicities. *Spectrochim. Acta, Part A* **2015**, *145*, 313–324.
- (67) McFadden, D. L.; McPhail, A. T. Crystal and Molecular Structures of Dinitrato(1,10-phenanthroline)-copper(II) and Diaquanitrato(1,10-phenanthroline)copper(II) Nitrate. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1993–1998.
- (68) Addison, A. W.; Nagesaware Rao, T.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds containing Nitrogen-Sulphur Donor Ligands ; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) Perchlorate. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.

- (69) Cumby, J.; Atfield, J. P. Ellipsoidal analysis of coordination polyhedra. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 5575.
- (70) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. The Nature of π - π Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534.
- (71) Janiak, C. A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896.
- (72) Martinez, C. R.; Iverson, B. L. Rethinking the term “ π -stacking”. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191–2201.
- (73) Chi, Y.-H.; Shi, J.-M.; Li, H.-N.; Wei, W.; Cottrill, E.; Pan, N.; Chen, H.; Liang, Y.; Yu, L.; Zhang, Y.-Q. *et al.* π - π stacking, spin density and magnetic coupling strength. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15559–15569.
- (74) Infantes, L.; Chisholm, J.; Motherwell, S. Extended motifs from water and chemical functional groups in organic molecular crystals. *CrystEngComm* **2003**, *5*, 480–486.
- (75) Infantes, L.; Fábian, L.; Motherwell, W. D. S. Organic crystal hydrates: what are the important factors for formation. *CrystEngComm* **2007**, *9*, 65–71.
- (76) Infantes, L.; Motherwell, S. Water clusters in organic molecular crystals. *CrystEngComm* **2002**, *4*, 454–461.
- (77) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.

- (78) olex². Olex². *OlexSys Ltd.* **2004**.
- (79) Mattes, R.; Bierbüsse, H.; Fuchs, J. Schwingungsspektren und Kraftkonstanten von Polyanionen mit M₆O₁₉-Gruppen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 385, 230–242.
- (80) Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Ed; Thieme electronic book library; Thieme: Stuttgart, 2005.
- (81) Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3. Ed; Wiley: Chichester, England, 2001.
- (82) Diaz F., G.; Calvijo C., R. E.; Campos-Vallette, M. M.; Saavedra S., M.; Diez, S.; Munoz, R. Specular reflectance infrared spectra of the macrocycles cyclam and cyclamdione and their Cu(II) complexes deposited onto a smooth copper surface. *Vib. Spectrosc.* **1997**, 15, 201–209.
- (83) Coudurier, G.; Praliaud, H.; Mathieu, M. V. Molecular spectrometric studies of complexes copper-pyridine catalysts of the oxidative coupling of phenols-II. Kinetics and infrared studies. *Spectrochim. Acta, Part A* **1974**, 30, 1399–1411.
- (84) Kortüm, G.; Braun, W.; Herzog, G. Principles and Techniques of Diffuse-Reflectance Spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, 2, 333–341.
- (85) Kubelka, P. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I. *J. Opt. Soc. Am.* **1948**, 38, 448–457.
- (86) Hathaway, B. J.; Ray, Noel, Kennedy, Declan; O'Brien, N.; Murphy, B. The Structures of Acetatobis(2,2'-bipyridyl)copper(II) Perchlorate Monohydrate and Tetrafluoroborate - Cation Distortion Isomers. *Acta Cryst. B*, 36, 1371–1377.

- (87) Wahlström, E.; Marinder, B.-O. Phase Analysis Studies in the Copper-Niobium-Oxygen System. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1977**, *13*, 559–564.
- (88) Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W.; Llewellyn, P.; Maurin, G. *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications*, 2. Ed; Elsevier/AP: Amsterdam, 2014.
- (89) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure App. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
- (90) Lee, C.-K.; Chiang, A. S. T. Adsorption of aromatic compounds in large MFI zeolite crystals. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 3445–3451.
- (91) Yahia, M. B.; Ben Yahia, M. Energetic and Thermodynamic Analysis of Adsorption Isotherm Type VI of Xenon on Graphite Nanotubes. *J. Thermodyn. Catal.* **2015**, *6*, 10000154.
- (92) Canivet, J.; Fateeva, A.; Guo, Y.; Coasne, B.; Farrusseng, D. Water adsorption in MOFs: fundamentals and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5594–5617.
- (93) Reinsch, H.; van der Veen, M. A.; Gil, B.; Marszalek, B.; Verbiest, T.; Vos, D. de; Stock, N. Structures, Sorption Characteristics, and Nonlinear Optical Properties of a New Series of Highly Stable Aluminum MOFs. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 17–26.
- (94) Garribba, E.; Micera, G. The Determination of the Geometry of Cu(II) Complexes: An EPR Spectroscopy Experiment. *J. Chem. Ed.* **2006**, *83*, 1229–1232.

(95) Yokoi, H. ESR of Copper(II) Complexes in Magnetically Non-dilute Crystals: II. Polycrystals of Various Bis(aminoacidato)copper(II) Complexes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 639–644.

(96) Massacesi, M.; Ponticelli, G.; Krishnan, V. G. Electron Spin Resonance study of copper(II) complexes with square pyramidal and compressed trigonal bipyramidal symmetries in different solvents at 295 K and 77 K. *J. Mol. Struct.* **1980**, *49*, 165–181.

4.2 Die Verbindungen $M[\text{Ni}(\text{cyclam})]\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (M = Li, Na, K, Rb und Cs)

Bei der Reaktion der Alkalimetall-Hexaniobate ($\text{Li}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cs}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$) mit $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und cyclam wurden fünf isostrukturelle Verbindungen der Zusammensetzung $M[\text{Ni}(\text{cyclam})]\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (M = Li, Na, K, Rb und Cs) erhalten. Je nach eingesetztem Precursor ist ein unterschiedliches Alkalimetall-Kation als Gegenion in der Struktur der Verbindung integriert. Bei den Synthesen mit $\text{Li}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ wurde die Verbindung $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]_2\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (siehe Kapitel 3.3) als Nebenprodukt erhalten.

Synthesen

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und cyclam wurden in 0.5 mL DMSO und 1.5 mL H_2O gelöst. Der Precursor wurde in 1 mL Wasser gelöst und zur ersten Lösung gegeben. Die Einwaagen und mmol Angaben, sowie der pH-Wert der Mischungen sind in Tab. 4 aufgelistet. Die Reaktionsmischungen wurden geschüttelt und offen zum langsamen Verdampfen des Lösungsmittels stehen gelassen. Nach 2 Tagen bildeten sich gelbe Kristalle in einer Ausbeute von 7.5 mg für Li, 6.4 mg für Na, 4.3 mg für K, 7.6 mg für Rb und 7.5 mg für Cs (Abb. A1 bis Abb. A5). Li-Verbindung: CHN: gefunden: C 13.91, H 4.99, N 6.48; EDX: gefunden: Ni 26.3 %, Nb 73.7 %; Na-Verbindung: CHN: gefunden: C 12.61, H 4.76, N 5.78; EDX: gefunden: Ni 24.4, Nb 64.7, Na 10.9; K-Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{89}\text{KN}_8\text{Nb}_6\text{Ni}_2\text{O}_{38}$: CHN: berechnet in %: C 13.62, H 5.09, N 6.35; gefunden: C 13.58, H 4.57, N 6.26; EDX: berechnet in %: Ni 22.2, Nb 66.7, K 11.1; gefunden: Ni 22.9, Nb 66.7, K 10.0; Rb-Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{89}\text{RbN}_8\text{Nb}_6\text{Ni}_2\text{O}_{38}$: berechnet in %: C 13.27, H 4.96, N 6.19; gefunden: C 13.53, H 5.24, N 6.18; EDX: berechnet in %: Ni 22.2, Nb 66.7, Rb 11.1; gefunden: Ni 22.1, Nb 66.6, Rb 11.3; Cs-Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{87}\text{CsN}_8\text{Nb}_6\text{Ni}_2\text{O}_{37}$: berechnet in %: C 13.06, H 4.77, N 6.09; gefunden: C 13.72, H 4.68, N 6.24; EDX: berechnet in %: Ni 22.2, Nb 66.7, Cs 11.1; gefunden: Ni 21.9, Nb 67.7, Cs 10.4.

Tab. 4: Einwaagen und pH-Werte für die Synthesen der Verbindungen $M[Ni(cyclam)][[Ni(cyclam)]H_3Nb_6O_{19}] \cdot x H_2O$ ($M = Li, Na, K, Rb$ und Cs).

	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	Cyclam	$M[Nb_6O_{19}]$ Precursor	pH-Wert
Li	4.4 mg (0.015 mmol)	3.1 mg (0.015 mmol)	10.7 mg (0.008 mmol)	11.6
Na	4.4 mg (0.015 mmol)	3.1 mg (0.015 mmol)	11.6 mg (0.009 mmol)	11.7
K	8.7 mg (0.03 mmol)	6.1 mg (0.03 mmol)	27.4 mg (0.018 mmol)	12.3
Rb	8.7 mg (0.03 mmol)	6.1 mg (0.03 mmol)	24.3 mg (0.0135 mmol)	12.2
Cs	8.7 mg (0.03 mmol)	6.1 mg (0.03 mmol)	19.6 mg (0.009 mmol)	12.2

Die Einwaagen sind optimiert, so dass die Verbindungen phasenrein und mit großer Ausbeute erhalten werden. Die Produkte kristallisieren auch, wenn $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4 H_2O$, $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ oder $NiSO_4 \cdot 6 H_2O$ verwendet werden. Die Verbindungen können in einem weiten pH-Bereich von 8.5 bis 12.6 erhalten werden, wobei die pH-Werte mit 1 M HCl oder 1 M MOH Lösung ($M = Li, Na, K, Rb$ oder Cs) eingestellt wurden. Die Verbindungen können auch ohne Zugabe von DMSO erhalten werden, dabei nimmt jedoch die Kristallqualität und Ausbeute deutlich ab, und die Reaktionszeit muss verlängert werden.

Strukturanalyse

Von den Verbindungen mit K^+ , Rb^+ und Cs^+ konnte eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Ausgewählte Ergebnisse der Strukturanalyse sind in Tab. 5 aufgelistet.

Tab. 5: Kristallografische Daten und Ergebnisse der Strukturverfeinerungen der K-, Rb- und Cs-Verbindung.

	K-Verbindung	Rb-Verbindung	Cs-Verbindung
Summenformel	$C_{20}H_{48}KN_8Nb_6Ni_2O_{38}$	$C_{20}H_{67}N_8Nb_6Ni_2O_{38}Rb$	$C_{20}H_{84}CsN_8Nb_6Ni_2O_{38}$
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P-1$	$P-1$	$P-1$
a [Å]	11.0365(4)	11.0434(4)	10.8223(4)
b [Å]	11.7138(5)	11.7167(5)	11.7548(4)
c [Å]	23.5228(10)	23.5221(10)	11.7607(4)
α [°]	98.387(3)	98.591(3)	98.054(3)
β [°]	100.075(3)	100.007(3)	98.840(3)
γ [°]	99.246(3)	99.009(3)	98.332(3)
V [Å ³]	2907.5(2)	2911.1(2)	1442.43(9)
Z	2	2	1
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1722.64	1788.16	1836.74
ρ_{ber} [g·m ⁻³]	1.968	2.040	2.114
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
2 θ Bereich [°]	$1.852 \leq \theta \leq 26.004$	$1.788 \leq \theta \leq 26.005$	$2.294 \leq \theta \leq 27.004$

Kristalldimensionen [mm]	0.02 x 0.12 x 0.20	-	0.07 x 0.12 x 0.26
Kristallfarbe	gelb	gelb	gelb
Temperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 12 -14 ≤ k ≤ 14 -29 ≤ l ≤ 29	-13 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 14 -29 ≤ l ≤ 28	-13 ≤ h ≤ 13 -13 ≤ k ≤ 15 -15 ≤ l ≤ 15
Aufgenommene Reflexe	28801	23898	12836
Unabhängige Reflexe	11391	11345	6194
R _{int}	0.0473	0.0785	0.0549
μ [mm ⁻¹]	1.941	2.699	2.506
Anzahl der Parameter	679	679	380
R ₁ [F ₀ >4σ(F ₀)]	0.0673	0.0898	0.0709
R ₁ (alle Daten)	0.0829	0.1104	0.0762
wR ₂ (alle Daten)	0.1997	0.2791	0.2065
ΔF [e·Å ⁻³]	2.500/-1.325	2.477/-2.434	1.240/-1.704
GOF	1.063	1.061	1.055

Strukturbeschreibung

An einem Hexaniobat-Cluster sind über zwei terminale O²⁻-Anionen zwei [Ni(cyclam)]²⁺-Komplexe kovalent gebunden, wobei die Ni-Komplexe benachbarte Cluster verknüpfen. Außerdem befindet sich ein freier [Ni(cyclam)]²⁺-Komplex mit Ni²⁺ in quadratisch-planarer Koordinationsgeometrie in der Nähe der Anionen (Abb. 15).

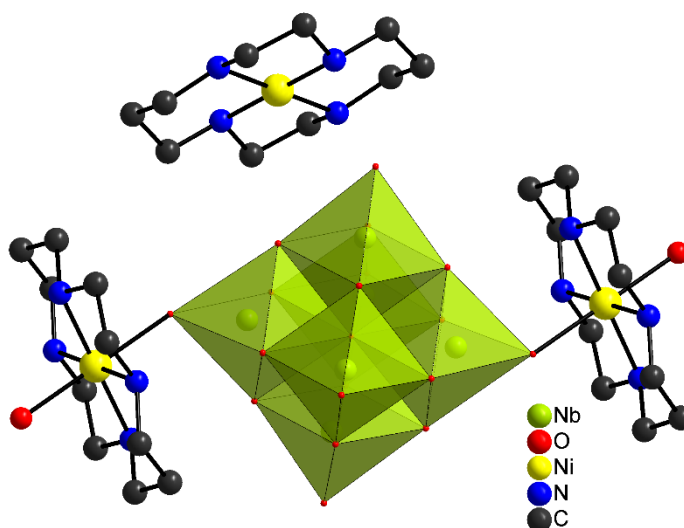


Abb. 15: Ansicht der Verknüpfung der Hexaniobat-Anionen mit zwei [Ni(cyclam)]²⁺-Komplexen und des freien Komplexes in den Strukturen von M[Ni(cyclam)][Ni(cyclam)]H₃Nb₆O₁₉ · x H₂O (M = Li, Na, K, Rb und Cs).

Die Nb-O-Bindungen können in drei Bereiche eingeteilt werden: Nb=O_{term} von 1.752(7) – 1.787(5) Å; Nb-μ₂-O verbrückend: 1.879(7) - 2.140(4) Å; Nb-μ₆-O-Bindungen: 2.329(3) - 2.434(5) Å (Tab. A1) und stimmen mit Literaturwerten überein.^[58,81,92] Die Bond Valance Sum (BVS) Analyse^[138–140] ergab für Nb +5 (Werte von 5.00 bis 5.26; Mittelwert: 5.12). Drei

der Sauerstoff-Anionen pro Cluster-Ion liegen protoniert vor. Für die Kalium- und Rubidium-Verbindung kann die Protonierung am O9 = 1.10, O10 = 1.08 und O18 = 1.03/1.04 lokalisiert werden. Für die Cs-Verbindung werden die Protonen an O1 = 1.35; O6 = 1.34 und O9 = 1.34 gefunden (Tab. A2, Abb. A6).

Da die $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Komplexe benachbarte Cluster über Ni-O-Bindungen verknüpfen, werden Ketten gebildet. Die Ni^{2+} -Kationen sind von 4 N-Atomen des Liganden und 2 O-Atomen des Anions umgeben, so dass eine oktaedrische Koordination resultiert. Die Ni-N-Bindungen 2.054(6) – 2.084(8) Å, die N-Ni-N-*cis*-Winkel 85.0(3) – 95.0(3) ° und N-Ni-N-*trans*-Winkel (180 °) des oktaedrischen Komplexes sind in Übereinstimmung mit Literaturwerten. Analoges gilt für den quadratisch-planaren Komplex (Ni-N-Bindungen: 1.922(9) - 1.934(10) Å; N-Ni-N-*cis*-Winkel: 85.8(4) – 94.0(4) °; N-Ni-N-*trans*-Winkel: 179.5(3) - 180.0(3))^[23,126,141–143] Die Ni-O-Bindungen (2.143(5) und 2.153(4) Å, Tab. A3) sind etwas länger als in der Literatur berichtet.^[23,143] Mit dem „minimal bonding ellipsoid approach“^[144] wurde das Volumen der Ni-Koordinationspolyeder zu 38.06 - 38.75 Å³ bestimmt und der „shape parameter“ von -0.046, -0.047 und -0.062 deutet auf eine geringe axiale Stauchung hin.

Die Ketten aus Clustern und Komplexen liegen zusammen mit den freien Komplexen in der *bc*-Ebene und bilden Schichten (Abb. A7). Zwischen diesen Schichten befinden sich das Alkalimetall-Kation und Wassermoleküle in Form eines Wasserclusters,^[145–147] der als T5(4)5(4)6(3)6(6)12(10)-Cluster für die Kalium-Verbindung beschrieben werden kann. Zusätzlich liegt noch ein diskreter D2-Cluster in der Ebene vor (Abb. 16), wobei O-O Abstände in einem Bereich von 2.691 – 2.877 Å (Tab. A4) berücksichtigt wurden. Das potentiell für Lösungsmittel-Moleküle zugängliche Volumen ist mit Olex²^[148,149] auf 551.6 Å³ für K, 617.4 Å³ für Rb und 264.4 Å³ für Cs berechnet worden. Dies entspricht einem Volumen pro Wassermolekül von 29.0 Å³, 32.5 Å³ und 29.4 Å³, was realistischen Werten entspricht.

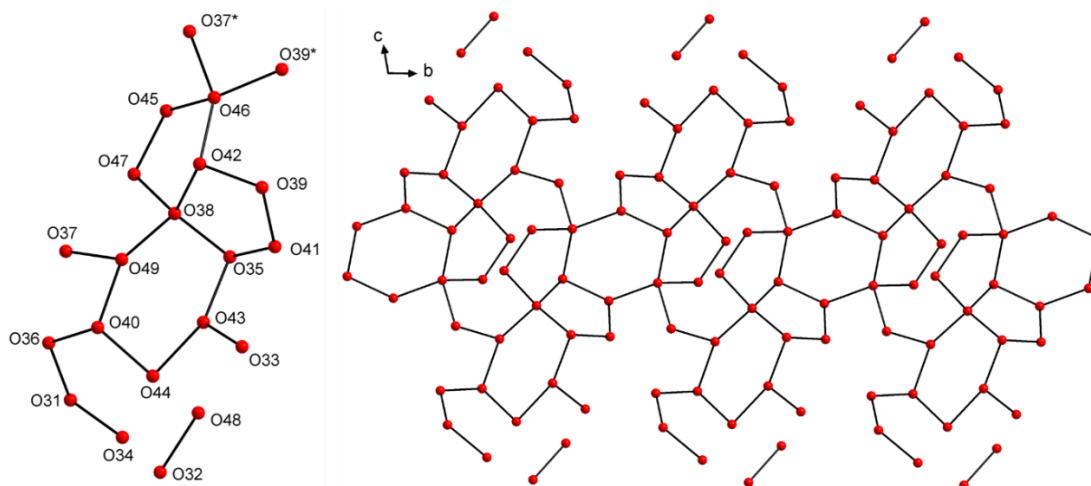


Abb. 16: Struktur des Wasserclusters in der Verbindung $\text{K}[\text{Ni}(\text{cyclam})][\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$.

Die Alkalimetall-Kationen sind von Wassermolekülen und den Hexaniobat-Clustern umgeben, mit vier Bindungen zu Wassermolekülen zwischen 2.723 – 2.951 Å und zwei Bindungen zu Cluster O^{2-} -Anionen in einem Abstand von 2.870 bis 3.091 Å (Abb. A8, Tab. A5).

Für die Verbindungen mit K^+ und Rb^+ wurde bei der Einkristallstrukturanalyse eine Überstruktur gefunden (Tab. 4), wodurch die *c*-Achse im Vergleich zur Verbindung mit Cs^+ doppelt so lang ist. Die Verfeinerung der Struktur mit den Überstrukturreflexen führt zu signifikant besseren *R*-Werten als ohne diese Reflexe. Ohne Überstruktur wird eine Unordnung beobachtet und die Positionen des Alkalimetall-Kations und einiger Wassermoleküle sind nur zu 50 % besetzt, wie es bei der *Cs*-Verbindung der Fall ist. In den gemessenen Pulverdiffraktogrammen ist jedoch kein Hinweis auf das Vorliegen einer Überstruktur zu finden und die Diffraktogramme können nur sinnvoll mit einem Pawley-Fit beschrieben werden, wenn die halbe Achse verwendet wird (Abb. A9). Die Strukturen der Verbindungen mit Li^+ und Na^+ konnten nicht mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse bestimmt werden. Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass die Verbindungen aufgrund der sehr ähnlichen Pulverdiffraktogramme isostrukturell zu den anderen Verbindungen sind (Abb. 17).

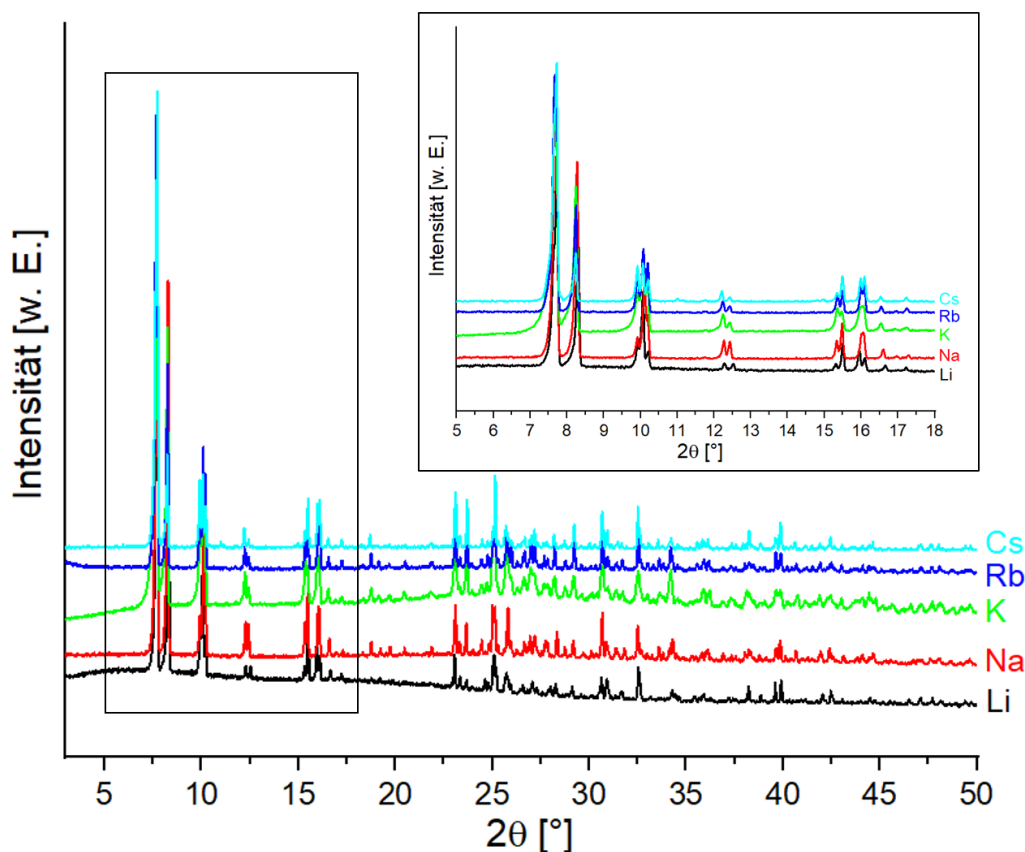


Abb. 17: Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $M[\text{Ni}(\text{cyclam})][\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ und Cs).

IR-, Raman- und UV-Vis-Spektroskopie

In den IR-Spektren (Abb. A10 bis Abb. A14, Zuordnung Tab. A6) konnten die typischen Banden für $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Komplexe in einem Bereich von $3188 - 954 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden, welche Schwingungen von cyclam zugeordnet werden können. Die Ni-N-Absorptionen werden im Bereich von $392 - 361 \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Die breiten Banden im Bereich um 3175 cm^{-1} und die Banden zwischen $1662 - 1609 \text{ cm}^{-1}$ können O-H-Schwingungen der Kristallwassermoleküle zugeordnet werden. Typische Schwingungen des $\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}$ -Clusters treten im Bereich von $866 - 109 \text{ cm}^{-1}$ auf, welche $\text{Nb}=\text{O}_{\text{term}}$ - und $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$ -Streck- und Deformationsschwingungen zugeordnet werden können. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung zu literaturbekannten Werten.^[150–154] Auch die Raman-Spektren (Abb. A15 bis Abb. A19, Zuordnung Tab. A7) zeigen intensive Absorptionen für die typischen Schwingungen des $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Komplexes und der $\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}$ -Einheit.

Die UV-Vis Daten werden in der Tauc-Auftragung dargestellt, welche über die Kubelka-Munk Methode zugänglich ist (Abb. A20 bis Abb. A24).^[155,156] Für ein oktaedrisch koordiniertes Ni^{2+} -Zentrum sind die d-d-Übergänge ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$, ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ und ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$ erlaubt.^[23,157,158] Für quadratisch planare Ni^{2+} -Zentren wird eine

Absorption um 450 nm in der Literatur beschrieben.^[23,159] Eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum im Bereich von 408 - 415 nm (2.99 - 3.04 eV) könnte dem quadratisch-planar koordinierten Ni^{2+} zugeordnet werden. Die Signale der d-d-Übergänge des oktaedrischen Ni^{2+} in einem Bereich von 353 – 377 nm ($^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{P})$) und 572 – 588 nm ($^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{F})$) können nicht beobachtet werden, könnten jedoch unter dem starken Signal des quadratisch-planaren Ni^{2+} liegen. Ein schwächeres Signal kann von 761 - 800 nm (1.55 – 1.63 eV) beobachtet werden, was dem $^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{2g}(\text{F})$ Übergang des oktaedrischen Ni^{2+} zugeordnet werden könnte. Die Absorption bei ca. 410 nm entspricht blau-violetttem Licht, so dass eine gelbe Farbe der Kristalle resultiert. Der Charge-Transfer liegt zwischen 4.29 - 4.46 eV.

4.3 Die Verbindungen $[M(\text{cyclam})]_{2.5}\{\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (M = Pd und Pt)

Die zwei Verbindungen der Zusammensetzung $[M(\text{cyclam})]_{2.5}\{\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (M = Pd und Pt) wurden bei der Reaktion von entweder $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ oder K_2PtCl_4 und cyclam mit $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ erhalten. Es handelt sich dabei um das erste Pd^{2+} -Kationen haltige Polyoxoniobat.

Synthesen

Es wurden 7.5 mg (0.03 mmol) $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und 6.1 mg cyclam (0.03 mmol) in 0.5 mL DMSO und 1.5 mL H_2O gelöst. Separat wurden 13.7 mg (0.009 mmol) $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ in 1 mL H_2O gelöst und zur ersten Lösung gegeben. Die klare Reaktionsmischung hatte einen pH-Wert von 11.8 und wurde zum langsamen Entfernen des Lösungsmittels offen stengelassen. Nach 3 Tagen bildeten sich farblose, würfelförmige Kristalle (Abb. A25) mit einer Ausbeute von 10.0 mg (60 % in Bezug auf Nb). CHN: $\text{C}_{25}\text{H}_{89}\text{N}_{10}\text{Nb}_6\text{O}_{32}\text{Pd}_{2.5}$ (1865.52 g/mol): berechnet: C 16.10, H 4.81, N 7.51 %; gefunden: C 16.18, H 4.83, N 7.43 %. EDX: berechnet: Pd 29.4, Nb 70.6 %; gefunden: Pd 32.2, Nb 67.8 %.

Zur Herstellung der Pt-haltigen Verbindung wurde analog verfahren und 12.5 mg (0.03 mmol) K_2PtCl_4 wurden eingesetzt. Nach Zugabe der Hexaniobat-Lösung wurde die Mischung leicht trübe und hatte einen pH-Wert von 11.3. Nach 7 Tagen bildeten sich kleine Kristallite am Boden des Reaktionsgefäßes (Abb. A26) in einer Ausbeute von 11.2 mg (60 % in Bezug auf Nb). Für die Synthese von Kristallen geeigneter Größe für eine Einkristallstrukturanalyse wurde der pH-Wert auf 12.3 eingestellt. CHN: $\text{C}_{25}\text{H}_{89}\text{N}_{10}\text{Nb}_6\text{O}_{32}\text{Pt}_{2.5}$ (2087.19 g/mol): berechnet: C 14.39, H 4.30, N 6.71 %; gefunden: C 14.30, H 4.35, N 6.53 %. EDX: berechnet: Pt 29.4, Nb 70.6 %; gefunden: Pt 29.3, Nb 70.7 %.

Beide Verbindungen wurden phasenrein erhalten (Abb. A27 und Abb. A28). Die Pd-Verbindung kann ebenfalls beim Einsatz von $\text{Pd}(\text{Ac})_2$ erhalten werden. Der pH-Wert der Reaktionsmischungen wurde in einem Bereich von 10 bis 12.5 mit 1 M HCl und 1 M KOH eingestellt. In diesem pH-Wertbereich wurden immer Kristalle gebildet, wobei diese bei höheren pH-Werten größer waren. Das Gegenion des Hexaniobat-Precursors hat keinen Einfluss auf die Synthese, was durch den Einsatz von $\text{Li}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_7[\text{H}\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cs}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ anstatt von $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ getestet wurde.

Die kristallographischen Daten zur Pd- und Pt-Verbindung sind in Tab. 6 zusammengefasst.

Tab. 6: Kristallografische Daten und Verfeinerungsergebnisse der Pd- und Pt-Verbindung.

	Pd-Verbindung	Pt-Verbindung
Summenformel	C ₂₅ H ₈₉ N ₁₀ Nb ₆ O ₃₂ Pd _{2.5}	C ₁₀₀ H ₂₉₇ N ₄₀ Nb ₂₄ O ₁₂₂ Pt ₁₀
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	C2/c
a [Å]	33.3540(4)	16.7123(3)
b [Å]	31.0840(4)	15.5771(3)
c [Å]	45.1198(5)	43.8435(7)
β [°]	103.7710(10)	98.2570(10)
V [Å ³]	45434.4(10)	11295.4(3)
Z	32	2
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1865.52	8193.08
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	2.182	2.409
λ [Å]	0.71073	0.71073
2 θ Bereich [°]	1.086 $\leq \theta \leq$ 25.391	1.811 $\leq \theta \leq$ 25.100
Kristalldimensionen [mm]	-	0.07 x 0.10 x 0.13
Kristallfarbe	farblos	farblos
Temperatur [K]	200(2)	200(2)
Indexbereich	-40 $\leq h \leq$ 39 -37 $\leq k \leq$ 37 -42 $\leq l \leq$ 54	-16 $\leq h \leq$ 19 -18 $\leq k \leq$ 18 -51 $\leq l \leq$ 52
Aufgenommene Reflexe	160808	37705
Unabhängige Reflexe	41135	9986
R _{int}	0.0478	0.0571
μ [mm ⁻¹]	2.032	7.430
Anzahl der Parameter	2723	687
R ₁ [F ₀ >4 σ (F ₀)]	0.0459	0.0409
R ₁ (alle Daten)	0.0598	0.0510
wR ₂ (alle Daten)	0.1337	0.1099
ΔF [e·Å ⁻³]	1.370/-1.199	1.472/-1.039
GOF	1.038	1.030

Der Vergleich der Elementarzellparameter belegt, dass die *a*- und *b*-Achse der Pd-Verbindung doppelt so groß sind im Vergleich zur Pt-Verbindung.

Photokatalytische Untersuchungen

Beide Verbindungen wurden in Bezug auf die photokatalytische Wasserstoffentwicklung untersucht: 10 mg der Verbindung wurden mit 37.63 mg des Na-Salzes von Fluorescein in einem Rundkolben mit Kühlmantel versetzt. Der Kolben wurde mit Ar gespült und mit 50 mL einer 1:1 Mischung aus Ethanol und Wasser mit 5 Volumen-% Triethylamin als Opferreagenz versetzt. Die Reaktionsmischung wurde konstant bei 30 °C gehalten und zum Start der Reaktion mit einer UV-Lampe mit einem ≥ 420 nm Filter bestrahlt. Die Gasentwicklung wurde für 18 h gemessen.

Strukturbeschreibung

In beiden Verbindungen liegen [M(cyclam)]²⁺-Komplexe (M = Pd und Pt) in quadratisch-planarer Koordinationsumgebung vor, wobei diese um Hexaniobat-Einheiten angeordnet sind (Abb. 18). Die Nb-O-Bindungen betragen: Nb=O_{term} 1.740(4) – 1.787(3) Å; Nb- μ_2 -O

1.897(4) - 2.160(3) Å; Nb- μ_6 -O: 2.320(3) – 2.466(3) Å (Tab. A8 und Tab. A9), und stimmen mit publizierten Werten überein.^[40,58,98] Die Niob-Zentren sind fünfwertig, was mit der BVS-Analyse bestimmt wurde.^[138–140] Ladungsneutralität erfordert, dass drei Protonen vorhanden sind. Mit BVS-Werten konnten diese lokalisiert werden: O9 = 0.94; O11 = 1.26; O13 = 1.22; O27 = 1.19; O30 = 1.02; O34 = 1.08; O48 = 1.04; O52 = 1.09; O58 = 0.97; O70 = 1.01; O71 = 1.14 und O77 = 1.00 für Pd; O7 = 1.06; O13 = 1.08 und O18 = 0.99 für Pt (Tab. A10, Abb. A29 und Abb. A30).

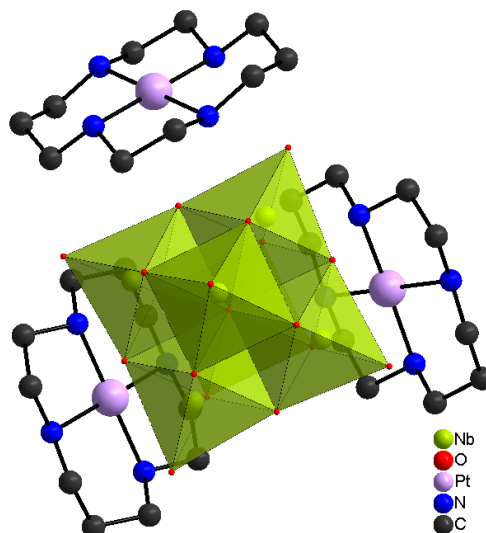


Abb. 18: Strukturmotiv der Verbindungen $[M(\text{cyclam})]_{2.5}\{\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Pd}$ und Pt).

Der kürzeste Abstand von Pd^{2+} bzw. Pt^{2+} zu Clusteranionen ist zu lang für eine Bindung: $\text{Pd-O} = 3.3342$ Å und $\text{Pt-O} = 3.415$ Å, wenn die Summe der Shannon-Radien berücksichtigt wird: 1.99 Å für Pd-O und 1.95 Å für Pt-O .^[160] Die Pd-N -Bindungen (2.018(5) – 2.061(5) Å), N-Pd-N-cis -Winkel (84.6(2) – 95.8(2) °) und N-Pd-N-trans -Winkel (177.73(19) – 179.8(2) °, Tab. A11) sowie die Pt-N -Bindungen (2.019(8) – 2.050(8) Å), N-Pt-N-cis -Winkel (84.3 - 95.5 °) und N-Pt-N-trans -Winkel (178.1 - 180 °, Tab. A12) entsprechen Literaturwerten.^[132,133,161–163] Zwei Cluster-Ionen sind in der Struktur direkt nebeneinander angeordnet und von allen Seiten von insgesamt zehn $[M(\text{cyclam})]^{2+}$ -Komplexen umgeben (Abb. 19).

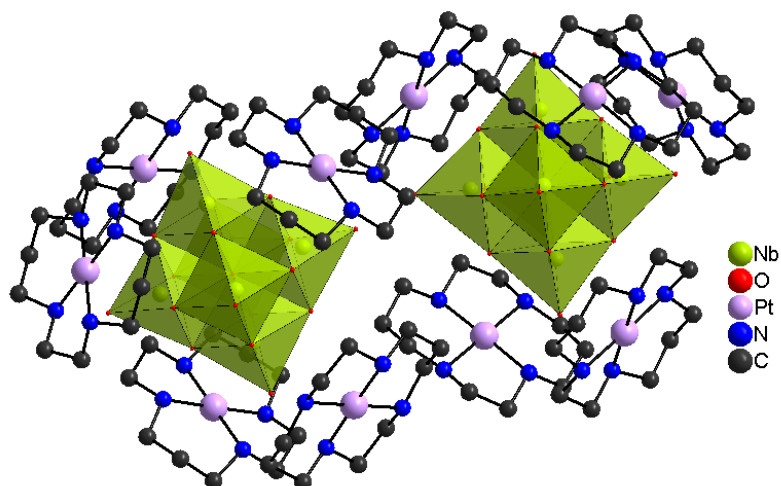


Abb. 19: Zwei Cluster-Anionen sind von zehn Komplexen umgeben.

Die Cluster und Komplexe ordnen sich in Schichten an (Abb. A31), wobei zwischen diesen Schichten Wassermoleküle in Form von Wasserclustern (O...O-Abstand: 2.679 bis 3.002 Å, Tab. A13 und Tab. A14) angeordnet sind^[145–147], die in der Struktur der Pd-haltigen Verbindung ein Band aus einem T8(0)A2-Cluster gefolgt von einem T4(2)4(1)4(1)A2-Cluster (Abb. 20) bilden. Zusammen mit einem [Pd(cyclam)]²⁺-Komplex wird eine Schicht ausgebildet (Abb. 20). Eine weitere Wasserschicht besteht aus mehreren R7-Clustern (Abb. 21). Ähnliche Struktur motive sind in der Struktur der Pt-haltigen Verbindung vorhanden, wenn die nicht vollständig besetzten Wassermoleküle mit in die Beschreibung der Wassercluster einbezogen werden (Abb. A32). Der potenziell von Lösungsmittelmolekülen besetzte Raum beträgt 11098 Å³ für die Pd-Verbindung und 2725 Å³ für die Pt-Verbindung,^[164] so dass der Platzbedarf pro H₂O-Molekül 27 Å³ bzw. 30 Å³ beträgt. Zwischen den H₂O-Molekülen, den Cluster-Anionen und Komplexen kann ein ausgedehntes Wasserstoffbrückennetzwerk postuliert werden (Tab. A15 und Tab. A16, Abb. A33 und Abb. A34).

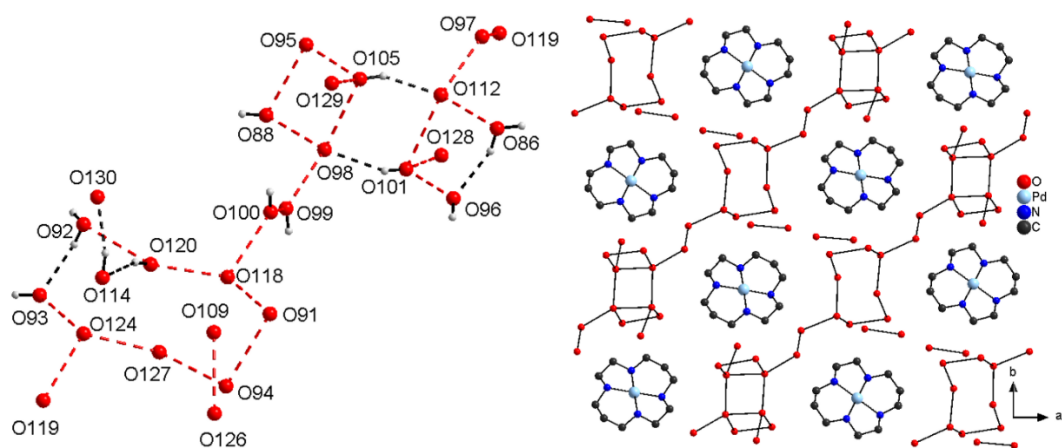


Abb. 20: Links: Strukturmotiv des Band-Wasserclusters. Rechts: Aufbau der ersten Schicht aus Wassermolekülen und Komplexen in der Struktur der Verbindung $[\text{Pd}(\text{cyclam})]_{2.5}\{\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$.

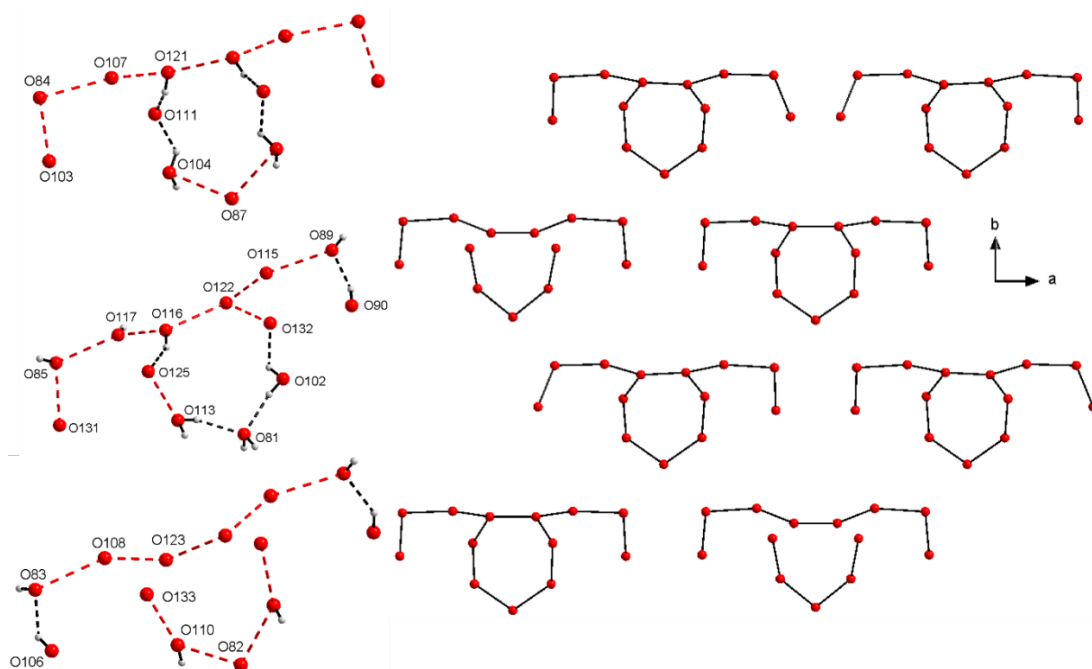


Abb. 21: Links: Struktur motive der Ring-Wassercluster. Rechts: Aufbau der zweiten Schicht aus Wassermolekülen in der Struktur der Verbindung $[\text{Pd}(\text{cyclam})]_{2.5}\{\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$.

Der Unterschied zwischen den Gitterparametern a und b wird in Abb. 22 deutlich.

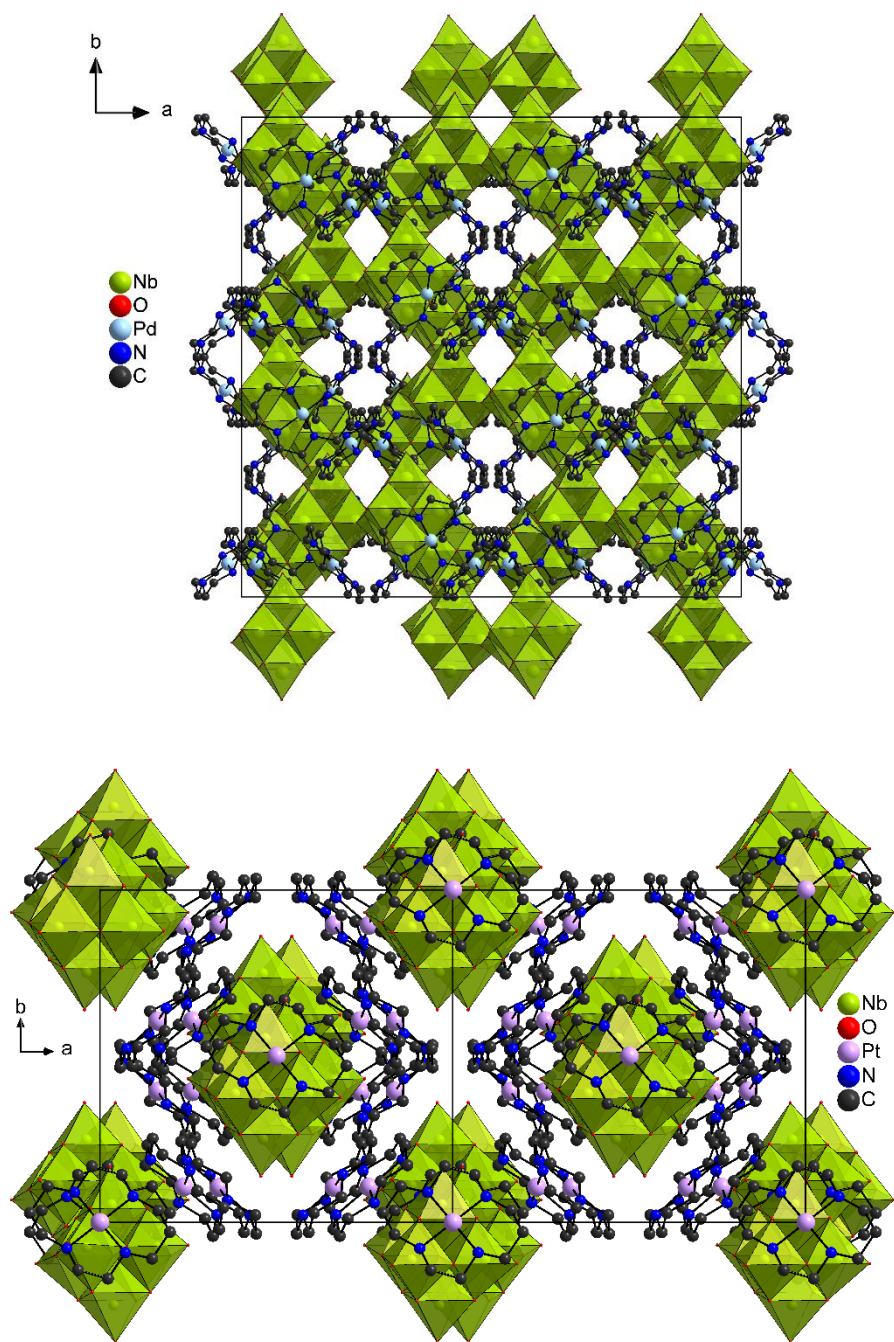


Abb. 22: Die Anordnung der Konstituenten in der Struktur der Pd-Verbindung (oben) und in der Pt-Verbindung (unten). Zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Translationsperiodizität sind in der unteren Abbildung zwei Elementarzellen läng [100] dargestellt. H-Atome und Wassermoleküle sind nicht abgebildet.

IR-, Raman- und UV-Vis-Spektroskopie

In den IR-Spektren der Verbindungen (Abb. A35 und Abb. A36, Zuordnung Tab. A17) werden die Absorptionen der cyclam-Moleküle und M-N-Schwingungen beobachtet. Zusätzlich werden die für die Anionen typischen Banden zwischen 898 und 230 cm⁻¹

gefunden.^[131,153,154,165–167] In den Raman-Spektren liegen Resonanzen der Cluster-Anionen und der Komplexe vor (Abb. A37 und Abb. A38, Zuordnung Tab. A18).

Die UV-Vis Spektren sind in der Kubelka-Munk-Auftragung ^[155,156] gezeigt (Abb. A39 und Abb. A40) und nur für die Pt-haltige Verbindung kann ein schwaches Signal bei 361 nm (3.34 eV) beobachtet werden, was einer Absorption in der UV-Region entspricht und aufgrund der farblosen Kristalle auch erwartet werden kann. Intensive Charge-Transferbanden treten bei 4.44 eV für die Pd-Verbindung und 4.46 eV für die Pt-Verbindung auf.

Thermoanalytische Untersuchungen

Die TG-Kurven zeigen zwei deutliche Massenverluste bis 450 °C (Abb. A41 und Abb. A42). Der erste Massenverlust von 12.5 % (Pd) und 11.5 % (Pt) ($T_{\text{Peak}} = 79\text{ °C}$ bzw. 74 °C) sind von endothermen Signalen in der DTA-Kurve begleitet. Der erste Massenverlust ist bis 100 °C abgeschlossen und stimmt mit dem Verlust von 13 Kristallwassermolekülen für die Pd-Verbindung (berechnet: 12.6 %) und 11.5 für die Pt-Verbindung (berechnet: 9.9 %) überein. Der zweite Massenverlust von etwa 27.7 % für die Pd-Verbindung und 26.3 % für die Pt-Verbindung beginnt bei 180 °C und Gewichtskonstanz ist erreicht bei ca. 450 °C. Nach der Zersetzung der Verbindungen bis 800 °C können in den Röntgenpulverdiffraktogrammen Reflexe von Nb₂O₅ sowie PdO bzw. elementarem Pt identifiziert werden (Abb. A43 und Abb. A44).^[168–170]

Photokatalytische Untersuchungen

Sofort nach Beginn der Bestrahlung konnte für beide Verbindungen eine Gasentwicklung beobachtet werden mit einer H₂-Entwicklungsrate von 88.3±0.3 µmol/h (Pd) bzw. 158.4±0.09 µmol/h (Pt) zwischen der zweiten und fünften Stunde der Belichtung. Für beide Verbindungen wird ein Plateau nach einer entwickelten Menge von 1150 - 1250 µmol H₂ erreicht (Abb. 23). Das Erreichen des Plateaus wird durch den Verbrauch des Triethylamins und dem Abbau des Na-Salzes von Fluorescein verursacht. Bei erneuter Zugabe dieser beiden Substanzen beginnt wieder die Wasserstoffentwicklung. Nach dem Katalyse-Experiment wurde für beide Verbindungen ein Feststoff erhalten, welcher im Röntgenpulverdiffraktogramm als Na₇[HNb₆O₁₉] · 15 H₂O identifiziert werden konnte. Die Verbindungen sind nicht stabil unter den katalytischen Bedingungen und wandeln sich durch die Anwesenheit des Na-Salzes von Fluorescein um. Im Rückstand der Pd-Verbindung wurden geringe Spuren der Ausgangsverbindung sowie nanaoskopisches elementares Pd im Pulverdiffraktogramm identifiziert (Abb. A45 und Abb. A46). Platin der Pt-Verbindung ist zum Teil in Lösung verblieben und zum Teil im Rückstand. Allerdings konnten keine Pt-Verbindungen oder Pt im Pulverdiffraktogramm nachgewiesen werden. In

einem zweiten Katalyse-Experiment wurden die Rückstände des ersten Durchgangs eingesetzt und für die Pd-Verbindung wurde eine größere und für die Pt-Verbindung eine geringere H_2 -Entwicklungsrate beobachtet (Abb. A47 und Abb. A48). Die Anwesenheit nanoskopischer Pd-Partikel führt zu erhöhter photokatalytischer Aktivität, während ein Teil des Platins in der Lösung verblieben ist und nicht mehr für die zweite Katalyse-Reaktion zur Verfügung stand. Eine Vergleichbare Aktivitätsmessung mit $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$ zeigte keine Wasserstoff-Entwicklung.

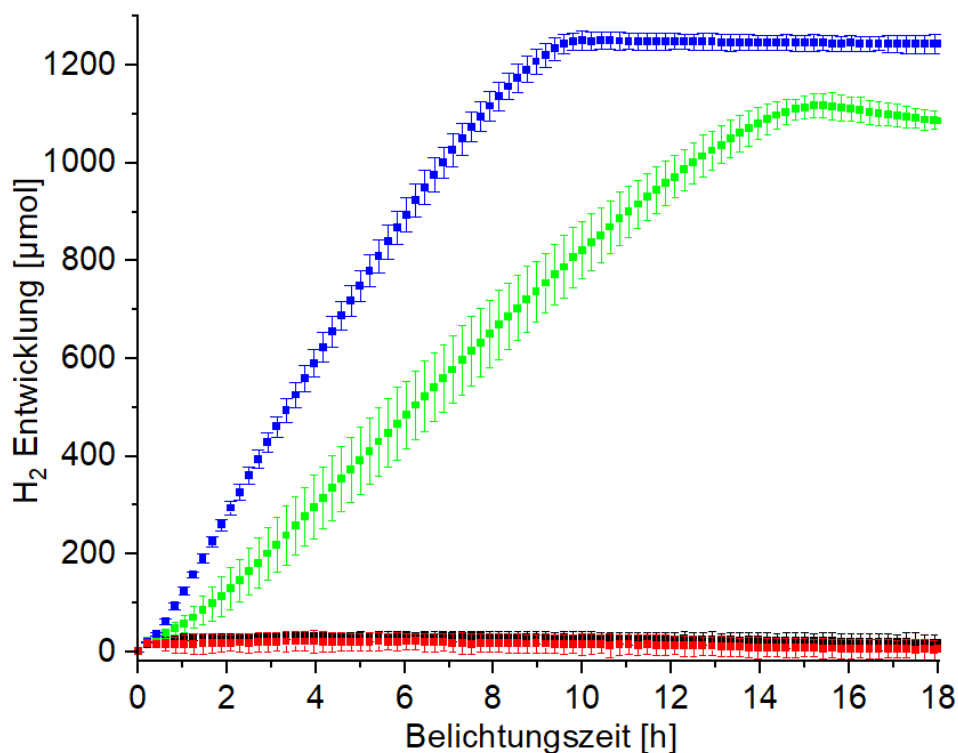


Abb. 23: Wasserstoff-Entwicklung der Pd-Verbindung (grün), Pt-Verbindung (blau), $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$ (rot) und kein Feststoff (schwarz).

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Doktorarbeit konnten mit Raumtemperatursynthesen neue Polyoxoniobate hergestellt und charakterisiert werden. In der Struktur von $\{[\text{Hg}(\text{cyclam})]_6\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}(\text{NO}_3)_4 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ sind sechs $[\text{Hg}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Komplexe kovalent an die $\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}$ -Einheit gebunden, so dass ein positiv geladenes Molekül gebildet wird. Der normalerweise planare Ligand cyclam ist durch die Größe des Hg^{2+} -Kations deformiert und es wird ein verzerrt quadratisch-pyramidalen HgN_4O -Koordinationspolyeder beobachtet.

Bei der Reaktion des Kaliumsalzes des Hexaniobat-Anions mit dem *in-situ* generierten $[\text{Fe}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Komplex gelang die Synthese von $\{[\text{Fe}(\text{cyclam})]_3\text{Nb}_7\text{O}_{22}\} \cdot \approx 19 \text{ H}_2\text{O}$, welche die erste Verbindung darstellt, in der eine isolierte Heptaniobat-Einheit vorliegt. Die Bildung der Heptaniobat-Einheit aus dem Hexaniobat-Anion erfolgt im pH-Wertbereich von 9.8 bis 11.2. Die $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}$ -Einheit wurde bisher nur als Intermediat bei der Umwandlung von Decaniobaten in Hexaniobate beobachtet. In der Struktur liegen im Vergleich zum Hexaniobat-Anion zusätzliche terminale O^{2-} -Anionen vor, die sehr reaktiv sind. Daher aggregieren $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}$ -Einheiten schnell und bilden größere Clustereinheiten. In der Struktur sind $[\text{Fe}(\text{cyclam})]^{3+}$ -Komplexe über Fe-O-Bindungen an diese reaktiven terminalen O^{2-} -Anionen gebunden, so dass keine Aggregation stattfinden kann. Da die N- und O-Atome in *trans*-Stellung zueinanderstehen, wird der cyclam-Ligand verzerrt. Die Kristallwassermoleküle können thermisch entfernt werden, was zu einer strukturellen Umwandlung führt. Bei der Lagerung der dehydratisierten Probe unter ambienten Bedingungen wird das Wasser wieder eingelagert und die ursprüngliche Verbindung gebildet.

Der Einfluss der Alkalimetall-Kationen des Precursors auf die Produktbildung ist noch nicht vollständig verstanden. Daher wurden Versuche mit den Edukten $\text{Li}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 22 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{Cs}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ unter identischen Bedingungen durchgeführt und die Auswirkungen auf die Produktbildung untersucht. Bei den Synthesen wurden $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Komplexe *in-situ* generiert. Es konnten fünf isostrukturelle Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{M}[\text{Ni}(\text{cyclam})]\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ und Cs) hergestellt werden. Die Alkalimetall-Kationen zeigen eine Assoziation mit dem Hexaniobat-Anion in Lösung, wobei Kontaktionenpaare gebildet werden. In den Strukturen sind die Hexaniobat-Einheiten über $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Komplexe zu Ketten verbunden und an einer der Cluster-Flächen ist ein Alkalimetall-Kation assoziiert. Bei der Verwendung von $\text{Li}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 22 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$ konnte zusätzlich $\{\text{Ni}(\text{cyclam})\}_2\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ als Nebenphase identifiziert werden, welche bei

Verwendung der anderen Precursoren nicht gebildet wurde. Die $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Komplexe verknüpfen die Anionen über Ni-O-Bindungen zu zwei topologisch identischen 3D-Netzwerken, die sich gegenseitig durchdringen, ohne kovalent aneinander gebunden zu sein. Das Auftreten dieser Verbindung bei der Reaktion von Li- und Na-Hexaniobatsalzen könnte auf das Assoziations-Verhalten der Ionen in Lösung zurückgeführt werden. Durch die Lokalisierung der kleineren Kationen überwiegend an einer Kante des Clusters kann ein zweiter $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Komplex an den Cluster binden, während bei den größeren Kationen der Cluster abgeschirmt wird und nur ein $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Komplex kovalent gebunden werden kann. Somit liegt ein gewisser Einfluss des Alkalimetall-Kations auf die Produktbildung vor, welcher in Zukunft noch weiter systematisch untersucht werden muss.

Die Reaktion von $[\text{Pd}(\text{cyclam})]^{2+}$ - und $[\text{Pt}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Komplexen mit dem Hexaniobat-Cluster führt zur Kristallisation zweier Verbindungen mit der Zusammensetzung $[\text{M}(\text{cyclam})]_{2.5}[\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Pd}$ und Pt). Bei der Verbindung mit Pd handelt es sich um das erste Polyoxoniobat mit Pd^{2+} -Kationen. In den Strukturen der beiden Verbindungen sind die Komplexe nicht kovalent an die Cluster-Anionen gebunden, sondern umgeben diese zusammen mit Kristallwasser-Molekülen in einem schichtartigen Aufbau. Da Edelmetalle gute Katalysatoren in der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung sind, wurden beide Verbindungen auf ihre Aktivität getestet. Für die Palladium-Verbindung wurde eine Wasserstoff-Entwicklungsrate von etwa 88 $\mu\text{mol/h}$ und für die Platin-Verbindung von etwa 158 $\mu\text{mol/h}$ gemessen. Die katalytische Aktivität erreicht während der Reaktion eine Sättigung, was durch den Verbrauch der Opferreagenzien erklärbar ist. Bei erneuter Zugabe des Opferreagenz wird wieder photokatalytische Aktivität beobachtet. Die Verbindungen sind jedoch unter den harschen Bedingungen der Photokatalyse nicht stabil und wandeln sich in $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ sowie Pd Nanoteilchen um. Welches Produkt mit Pt entsteht, ist noch nicht geklärt.

Die Verbindung $\{[\text{Cu}(\text{phen})]_2[\text{Cu}(\text{phen})_2]_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ kristallisierte bei der Reaktion von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und 1,10-Phenantrolin mit $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$. An den Cluster sind die Kupfer-Komplexe kovalent gebunden und weisen eine verzerrte Koordinationsgeometrie auf. Das Signal im EPR-Spektrum konnte einer Geometrie zwischen quadratisch-pyramidal und trigonal-bipyramidal zugeordnet werden, was mit den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse übereinstimmt. Die Cluster-Moleküle liegen in Schichten vor, wobei zwischen den Schichten Wassermoleküle in Form eines Wasser-Cluster angeordnet sind. Unter ambienten Bedingungen verliert die Verbindung einen Teil des Kristallwassers, was sich durch Risse in den Kristallen bemerkbar macht. Dabei kommt es zu strukturellen Umwandlungen, was mit einem *in-situ* Röntgenexperiment verfolgt werden konnte. Bei Zugabe von Wasser auf die getrocknete Probe konnte die ursprüngliche

Verbindung wiedererhalten werden, d.h. Wasserabgabe und –aufnahme sind reversibel. Bei einer Wassersorptionsmessung wird eine Typ VI Sorptionsisotherme beobachtet, welche auf Basis der Analyse der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden konnte.

Cyclam bildet mit vielen Kationen stabile Komplexe. Neben den hier vorgestellten Verbindungen könnten durch den Einsatz weiterer Übergangsmetall-Cyclam-Komplexe die strukturelle Vielfalt vergrößert und weitere Anwendungsmöglichkeiten eröffnet werden. Durch chemische Modifizierung des Liganden durch funktionelle Gruppen sollte die Strukturchemie erweitert und eventuell neue Funktionalitäten erreicht werden. Ob die partielle Substitution der N-Donoratome z.B. durch O-Donoratome zu neuen Verbindungen führt, müsste untersucht werden. Der Einfluss der verschiedenen Precursoren sollte weiterhin systematisch untersucht werden, um ein umfassendes Verständnis auf die Produktbildung zu erhalten. In diesem Bereich sind die Precursoren mit Alkalimetall-Kationen im Vordergrund, aber auch die TMA- oder TBA-haltigen Hexaniobat-Precursoren sollten in diesem Zusammenhang genauer untersucht werden. Zudem könnte das Gegenion des eingesetzten Übergangsmetallsalzes einen Einfluss auf die Produktbildung haben, was noch nicht systematisch erfasst wurde.

6 Anhang

6.1 Hintergrundinformationen zu den Publikationen

6.1.1 Zusatzinformationen zur Publikation „A hexaniobate expanded by six [Hg(cyclam)]²⁺ complexes via Hg–O bonds yields a positively charged polyoxoniobate cluster”

Supporting information

Philipp Müscher-Polzin, Christian Näther, Wolfgang Bensch

A hexaniobate expanded by six [Hg(cyclam)]²⁺ complexes via Hg–O bonds yields a positively charged polyoxoniobate cluster

DOI: 10.1515/znb-2019-0171

Received October 28, 2019; accepted November 19, 2019

***Corresponding author: Wolfgang Bensch**, Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth-Straße 2, Kiel 24118, Germany, Fax: +49-431-8801520, e-mail: wbensch@ac.uni-kiel.de

Philipp Müscher-Polzin und Christian Näther: Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth-Straße 2, Kiel 24118, Germany

Tables with crystal structure data for {[Hg(cyclam)]₆Nb₆O₁₉}(NO₃)₄ · 14 H₂O

Tab. S1: Nb–O bond lengths (Å) in the title compound.

Nb–O_t		Nb–μ₂–O			
Nb(1)–O(1)	1.755(6)	Nb(1)–O(4)	2.034(6)	Nb(2)–O(7)	1.960(6)
Nb(2)–O(2)	1.775(7)	Nb(1)–O(5)	2.039(6)	Nb(2)–O(9)	1.982(6)
Nb(3)–O(3)	1.779(7)	Nb(1)–O(7)	1.967(7)	Nb(3)–O(5)	2.034(6)
Nb–μ₆–O		Nb(1)–O(8)	1.968(6)	Nb(3)–O(6)	2.029(7)
Nb(1)–O(10)	2.3835(7)	Nb(2)–O(4)	2.013(6)	Nb(3)–O(8)	1.953(6)
Nb(2)–O(10)	2.3686(8)	Nb(2)–O(6)	2.015(6)	Nb(3)–O(9)	1.972(6)
Nb(3)–O(10)	2.3824(8)				

Tab. S2: Results of bond valence analysis for the title compound.

Compound II			
Niob atoms			
Nb1	5.09	Nb3	5.01
Nb2	5.08		
Average: 5.06			
Mercury atoms			
Hg1	2.06	Hg3	2.13
Hg2	2.19		
Average: 2.13			
Terminal oxygen atoms			
O1	1.73	O3	1.60
O2	1.61		
Average: 1.65			
μ₂-bridging oxygen atoms			
O7	1.76	O9	1.69
O8	1.78		
Average: 1.74			
μ₃-bridging oxygen atoms			
O4	1.90	O6	1.89
O5	1.85		
Average: 1.88			
μ₆-bridging oxygen atom			
O19	1.39		

Tab. S3: Selected bond lengths (Å) and angles (deg) of the [Hg(cyclam)]²⁺ cations in the title compound.

Hg(1)–X		X–Hg(1)–X			
Hg(1)–N(1)	2.320(8)	N(1)–Hg(1)–N(2)	77.7(3)	N(2)–Hg(1)–N(4)	128.3(3)
Hg(1)–N(2)	2.380(9)	N(1)–Hg(1)–N(3)	154.5(3)	N(2)–Hg(1)–O(4)	123.3(3)
Hg(1)–N(3)	2.363(8)	N(1)–Hg(1)–N(4)	92.1(3)	N(3)–Hg(1)–N(4)	77.2(3)
Hg(1)–N(4)	2.364(8)	N(1)–Hg(1)–O(4)	102.8(3)	N(3)–Hg(1)–O(4)	102.5(3)
Hg(1)–O(4)	2.241(6)	N(2)–Hg(1)–N(3)	90.8(3)	N(4)–Hg(1)–O(4)	108.3(3)
Hg(2)–X		X–Hg(2)–X			
Hg(2)–N(11)	2.295(9)	N(11)–Hg(2)–N(12)	77.2(3)	N(12)–Hg(2)–N(14)	149.6(3)
Hg(2)–N(12)	2.391(9)	N(11)–Hg(2)–N(13)	141.3(3)	N(12)–Hg(2)–O(5)	102.0(3)
Hg(2)–N(13)	2.315(8)	N(11)–Hg(2)–N(14)	95.3(3)	N(13)–Hg(2)–N(14)	77.8(3)
Hg(2)–N(14)	2.324(9)	N(11)–Hg(2)–O(5)	111.6(3)	N(13)–Hg(2)–O(5)	106.7(3)
Hg(2)–O(5)	2.235(6)	N(12)–Hg(2)–N(13)	89.8(3)	N(14)–Hg(2)–O(5)	108.1(3)
Hg(3)–X		X–Hg(3)–X			
Hg(3)–N(21)	2.294(8)	N(21)–Hg(3)–N(22)	78.1(3)	N(22)–Hg(3)–N(24)	126.8(3)
Hg(3)–N(22)	2.366(9)	N(21)–Hg(3)–N(23)	155.5(3)	N(22)–Hg(3)–O(6)	131.4(3)
Hg(3)–N(23)	2.350(8)	N(21)–Hg(3)–N(24)	92.6(3)	N(23)–Hg(3)–N(24)	78.4(3)
Hg(3)–N(24)	2.339(10)	N(21)–Hg(3)–O(6)	105.6(3)	N(23)–Hg(3)–O(6)	98.6(3)
Hg(3)–O(6)	2.259(6)	N(22)–Hg(3)–N(23)	89.1(3)	N(24)–Hg(3)–O(6)	101.7(3)

Tab. S4: Hydrogen bonds (Å and deg) with $H\cdots A < r(A) + 2.000 \text{ Å}$ and $\angle(D-H\cdots A) > 110^\circ$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(D-H\cdots A)$
O(41)-H(41A)...O(33)#5	0.84	2.04	2.861(13)	166.5
O(42)-H(42A)...O(47)	0.86	1.93	2.791(15)	177.4
O(44)-H(44A)...O(2)#6	0.84	1.92	2.735(12)	163.6
O(44)-H(44B)...O(45)	0.84	1.95	2.773(16)	167.8
O(46)-H(46A)...O(42)	0.84	1.98	2.795(13)	163.3
O(46)-H(46B)...O(4)#1	0.84	2.59	3.036(10)	114.7
O(46)-H(46B)...O(5)#1	0.84	2.16	2.993(11)	173.0
O(47)-H(47A)...O(32)#6	0.84	2.04	2.876(15)	173.0
N(23)-H(23)...O(42)	1.00	2.65	3.346(14)	126.5
N(22)-H(22)...O(45)#6	1.00	2.28	3.123(14)	141.4
N(3)-H(3)...O(46)#1	1.00	2.34	3.246(15)	150.9
N(12)-H(12)...O(46)#1	1.00	2.11	2.992(14)	145.8
N(2)-H(2)...O(47)#1	1.00	2.53	3.306(14)	134.0
N(4)-H(4)...O(1)	1.00	2.29	3.083(12)	135.4
N(11)-H(11)...O(3)	1.00	2.15	2.980(10)	139.7
N(13)-H(13)...O(1)	1.00	2.05	2.942(12)	147.5
N(14)-H(14)...O(9)	1.00	2.55	3.247(10)	126.8
N(1)-H(1)...O(9)#1	1.00	1.97	2.843(11)	144.3
N(21)-H(21)...O(7)	1.00	2.14	2.951(11)	137.1
N(24)-H(24)...O(3)#1	1.00	2.06	2.960(10)	149.3
C(3)-H(3A)...O(31)#2	0.99	2.65	3.617(16)	164.3
C(4)-H(4B)...O(47)#1	0.99	2.64	3.223(14)	118.1
C(5)-H(5B)...O(36)#3	0.99	2.64	3.492(19)	144.5
C(6)-H(6B)...O(1)	0.99	2.40	3.229(14)	141.0
C(8)-H(8A)...O(33)#4	0.99	2.65	3.588(16)	158.0
C(9)-H(9A)...O(8)	0.99	2.47	3.424(16)	160.6
C(11)-H(11B)...O(32)#5	0.99	2.50	3.372(16)	147.1
C(13)-H(13A)...O(33)	0.99	2.56	3.532(17)	168.9
C(15)-H(15A)...O(31)	0.99	2.58	3.528(15)	159.6
C(16)-H(16B)...O(7)	0.99	2.61	3.424(16)	139.6
C(17)-H(17A)...O(31)	0.99	2.62	3.477(16)	144.9
C(20)-H(20B)...O(31)	0.99	2.61	3.458(14)	144.1
C(23)-H(23B)...O(34)#7	0.99	2.61	3.59(2)	167.2
C(24)-H(24B)...O(42)	0.99	2.62	3.508(17)	149.5
C(26)-H(26A)...O(3)#1	0.99	2.58	3.374(13)	137.4
C(26)-H(26B)...O(32)#8	0.99	2.59	3.129(16)	114.3
C(28)-H(28B)...O(34)#7	0.99	2.51	3.452(17)	158.9
C(29)-H(29B)...O(8)	0.99	2.46	3.426(13)	165.7

Tab. S5: Selected O...O distances of the water molecules.

Atom(1)...Atom(2)	Distance (Å)
O(41)...O(43)	2.86(2)
O(43)...O(45)	2.74(2)
O(45)...O(47)	2.68(2)

Tab. S6: Selected crystal data and details of data collection and structure refinement of the title compound.

	Compound
Sum formula	C ₆₀ H ₁₇₂ Hg ₆ N ₂₈ Nb ₆ O ₄₅
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	14.7915(4)
<i>b</i> , Å	15.1198(6)
<i>c</i> , Å	15.2701(5)
α , deg	109.231(3)
β , deg	108.284(2)
γ , deg	108.960(3)
<i>V</i> , Å ³	2689.83(17)
<i>Z</i>	1
Formula weight, g·mol ⁻¹	3767.25
ρ_{calcd} , g·m ⁻³	2.33
λ , Å	0.71073
2θ range, deg	1.601–27.005
Crystal dimension, mm ³	0.08 × 0.10 × 0.12
Crystal color	colorless
Temperature, K	200(2)
Index range	–18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 –19 ≤ <i>k</i> ≤ 18 –19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Reflections collected	27479
Independent reflections	11687
<i>R</i> _{int}	0.0705
μ , mm ⁻¹	9.3
Number of parameters	656
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> ₀ > 4 σ (<i>F</i> ₀)]	0.0668
<i>R</i> ₁ all data	0.0723
<i>wR</i> ₂ all data	0.1760
GOF	1.053
ΔF , e·Å ⁻³	2.28 / –3.40

6.1.2 Zusatzinformationen zur Publikation „Capturing the Heptaniobate $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}^{9-}$ Anion by Covalent Bond Formation: Synthesis, Crystal Structure, and Selected Properties of $\{[\text{Fe}(\text{cyclam})]_3\text{Nb}_7\text{O}_{22}\} \cdot \approx 19 \text{ H}_2\text{O}$ ”

Z. Anorg. Allg. Chem. **2020** · ISSN 0044–2313

SUPPORTING INFORMATION

Title: Capturing the Heptaniobate $\{\text{Nb}_7\text{O}_{22}\}^{9-}$ Anion by Covalent Bond Formation: Synthesis, Crystal Structure, and Selected Properties of $\{[\text{Fe}(\text{cyclam})]_3\text{Nb}_7\text{O}_{22}\} \cdot \approx 19 \text{ H}_2\text{O}$

Author(s): P. Müscher-Polzin, C. Näther, W. Bensch*

Ref. No.: z201900276

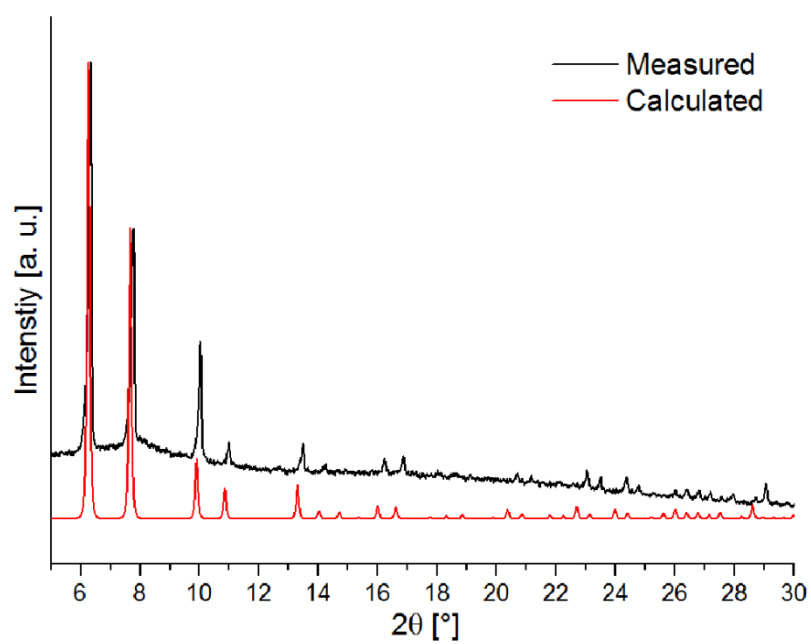


Fig. S1: Experimental (black) and calculated powder pattern (red) of the title compound.

Tab. S1: Nb-O bond lengths [Å] in compound I.

Nb-O _t		Nb-μ ₃ O	
Nb(3)-O(3)	1.773(7)	Nb(1)-O(4)	2.145(5)
Nb-μ ₂ O		Nb(1)-O(4)*	2.146(5)
Nb-μ ₂ O-Nb		Nb(1)-O(4)**	2.146(5)
Nb(2)-O(5)	1.888(6)	Nb(2)-O(4)	2.082(5)
Nb(2)-O(6)	1.895(5)	Nb(2)-O(4)*	2.084(5)
Nb(3)-O(6)	2.032(5)	Nb(2)**-O(4)	2.084(5)
Nb(3)-O(8)	1.964(5)	Nb-μ ₆ O	
Nb(3)-O(8)*	1.936(5)	Nb(2)-O(7)	2.313(5)
Nb(3)*-O(5)	2.037(6)	Nb(2)*-O(7)	2.313(5)
Nb(3)**-O(8)	1.936(5)	Nb(2)**-O(7)	2.313(5)
Nb-μ ₂ O-Fe		Nb(3)-O(7)	2.424(5)
Nb(1)-O(1)	1.884(6)	Nb(3)*-O(7)	2.424(5)
Nb(2)-O(2)	1.830(6)	Nb(3)**-O(7)	2.424(5)

Tab. S2: Results of bond valence analysis for compound I.

Compound I			
Niob atoms			
Nb1	4.89	Nb3	5.08
Nb2	5.07		
Average: 5.01			
Terminal oxygen atoms			
O3	1.63		
μ ₂ -bridging oxygen atoms			
O1	1.86	O6	1.81
O2	1.95	O8	1.84
O5	1.82		
Average: 1.86			
μ ₃ -bridging oxygen atom			
O4	1.69		
μ ₆ -bridging oxygen atom			
O19	1.46		

Tab. S3: Selected bond lengths [Å] and angles [°] of the [Fe(cyclam)]³⁺ complexes in compound I. Disordered N and C atoms are marked with '.

Fe(1)-X		X-Fe(1)-X		X'-Fe(1)-X'	
Fe(1)-N(1)	2.219(15)	N(1)-Fe(1)-N(2)	82.0(6)	N(1')-Fe(1)-N(2')	84(2)
Fe(1)-N(2)	2.13(3)	N(1)-Fe(1)-N(3)	91.1(6)	N(1')-Fe(1)-N(3')	98(3)
Fe(1)-N(3)	2.224(14)	N(1)-Fe(1)-N(4)	86.2(5)	N(1')-Fe(1)-N(4')	83(3)
Fe(1)-N(4)	2.207(14)	N(1)-Fe(1)-O(1)	86.4(5)	N(1')-Fe(1)-O(1)	84(2)
O(1)-Fe(1)	1.873(6)	N(1)-Fe(1)-O(2)	177.4(4)	N(1')-Fe(1)-O(2)	178(2)
O(2)-Fe(1)	1.945(6)	N(2)-Fe(1)-N(3)	85.2(7)	N(2')-Fe(1)-N(3')	85(3)
Fe(1)-X'		N(2)-Fe(1)-N(4)	161.3(7)	N(2')-Fe(1)-N(4')	156(4)
Fe(1)-N(1')	2.11(8)	N(2)-Fe(1)-O(1)	97.8(6)	N(2')-Fe(1)-O(1)	103(2)
Fe(1)-N(2')	1.97(6)	N(2)-Fe(1)-O(2)	95.5(5)	N(2')-Fe(1)-O(2)	95.8(16)
Fe(1)-N(3')	2.14(8)	N(3)-Fe(1)-N(4)	80.5(5)	N(3')-Fe(1)-N(4')	77(3)
Fe(1)-N(4')	2.13(12)	N(3)-Fe(1)-O(1)	175.8(4)	N(3')-Fe(1)-O(1)	172.7(16)
		N(3)-Fe(1)-O(2)	88.0(4)	N(3')-Fe(1)-O(2)	84(2)
		N(4)-Fe(1)-O(1)	95.9(4)	N(4')-Fe(1)-O(1)	96(3)
		N(4)-Fe(1)-O(2)	96.1(4)	N(4')-Fe(1)-O(2)	98(2)

		O(1)-Fe(1)-O(2)	94.6(2)		
N(X)-C(X)		C(X)-N(X)-C(X)		C'(X)-N'(X)-C'(X)	
N(1)-C(1)	1.462(19)	C(1)-N(1)-C(10)	107.6(15)	C(1')-N(1')-C(10')	119(6)
N(1)-C(10)	1.390(19)	C(2)-N(2)-C(3)	114.5(17)	C(2')-N(2')-C(3')	116(6)
N(2)-C(2)	1.47(2)	C(5)-N(3)-C(6)	115.0(15)	C(5')-N(3')-C(6')	106(6)
N(2)-C(3)	1.430(19)	C(7)-N(4)-C(8)	115.9(15)	C(7')-N(4')-C(8')	88(6)
N(3)-C(5)	1.44(2)	C(X)-C(X)-C(X)		C'(X)-C'(X)-C'(X)	
N(3)-C(6)	1.457(17)	C(3)-C(4)-C(5)	119.4(18)	C(3')-C(4')-C(5')	128(6)
N(4)-C(7)	1.475(18)	C(8)-C(9)-C(10)	123.2(18)	C(8')-C(9')-C(10')	113(6)
N(4)-C(8)	1.452(18)				
N'(X)-C'(X)					
N(1')-C(1')	1.40(3)				
N(1')-C(10')	1.41(3)				
N(2')-C(2')	1.39(3)				
N(2')-C(3')	1.40(3)				
N(3')-C(5')	1.70(9)				
N(3')-C(6')	1.39(2)				
N(4')-C(7')	1.41(3)				
N(4')-C(8')	1.43(3)				

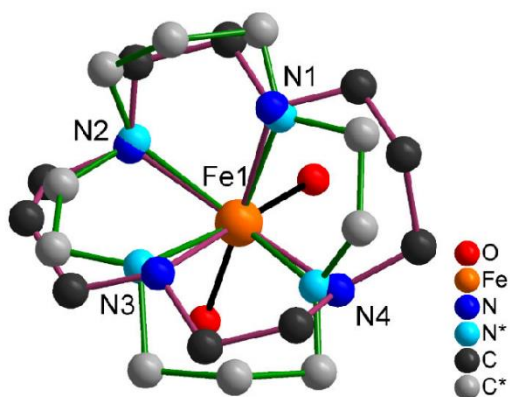


Fig. S2: View of the disorder of the [Fe(cyclam)] complex with 73 % occupancy of N atoms in dark blue, C atoms in dark grey and bonds in purple; complex with 27 % occupancy is displayed with N atoms in light blue, C atoms in light grey and bonds in green.

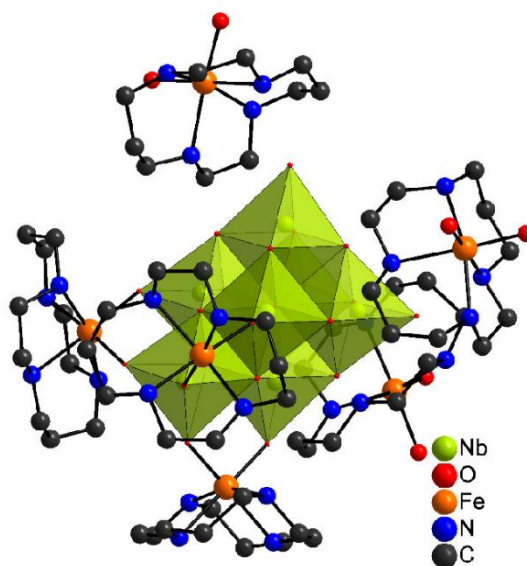


Fig. S3: Each heptaniobate is surrounded by six $[\text{Fe}(\text{cyclam})]^{3+}$ complexes. H atoms are omitted for clarity.

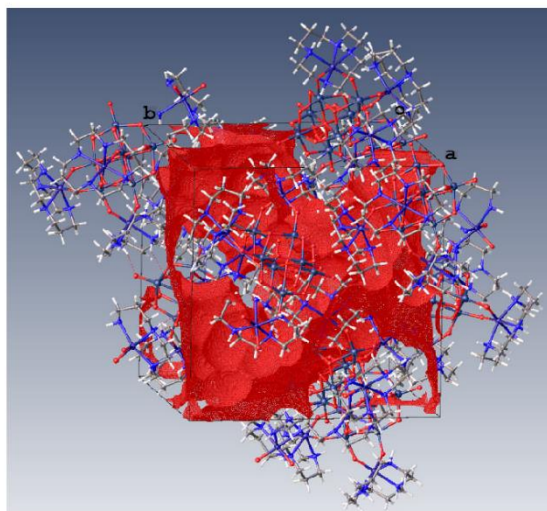


Fig. S4: View of the solvent-accessible voids in compound **I**.

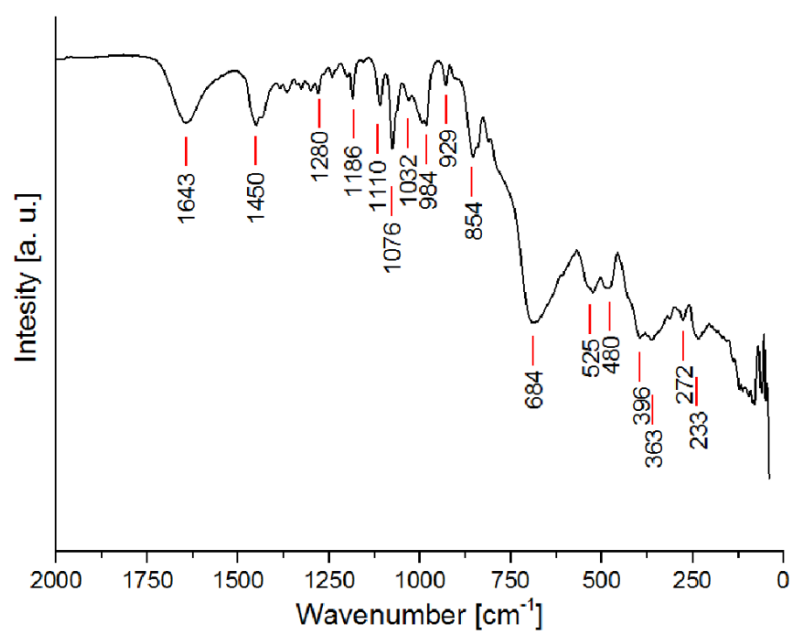
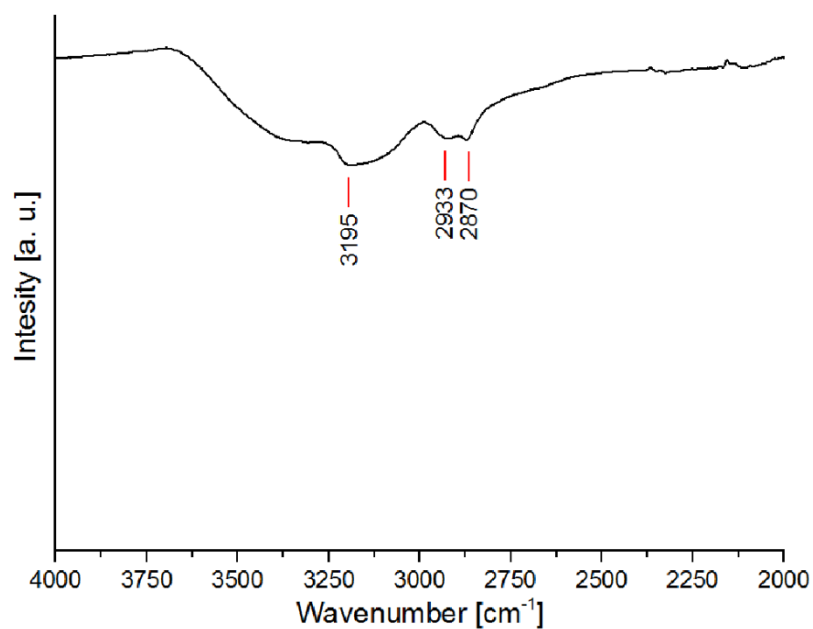


Fig. S5: Combined MIR and FIR spectra of the title compound.

Tab. S4: Assignment of IR absorptions of the title compound.

Compound I measured wavenumber [cm ⁻¹]	Assignment	[Nb ₆ O ₁₉] ⁸⁻ literature values [cm ⁻¹]
3195	O-H stretch (H ₂ O)	
2933	N-H stretch	
2870	C-H stretch	
1643	O-H stretch (H ₂ O)	
1450	C-H stretch	
1280	C-C / C-N stretch	
1186	C-N stretch	
1110	C-N stretch	
1076	C-N stretch C-H def.	
1032	C-N stretch	
984	N-H def.	
854	Nb=O _i stretch	842 (ν ₄ (E _g))
684	N-H rocking	
525	Nb-O-Nb stretch	505 (ν ₂ (A _{1g}))
480	Nb-O-Nb stretch / Fe-N	411 (ν ₁₅ (F _{1u}))
396	Fe-N	
363	Fe-N	
272	Nb-O-Nb def.	283 (ν ₃ (A _{1g}))
233	Nb-O-Nb def./ macrocycl. def.	234 (ν ₁₇ (F _{1u}))

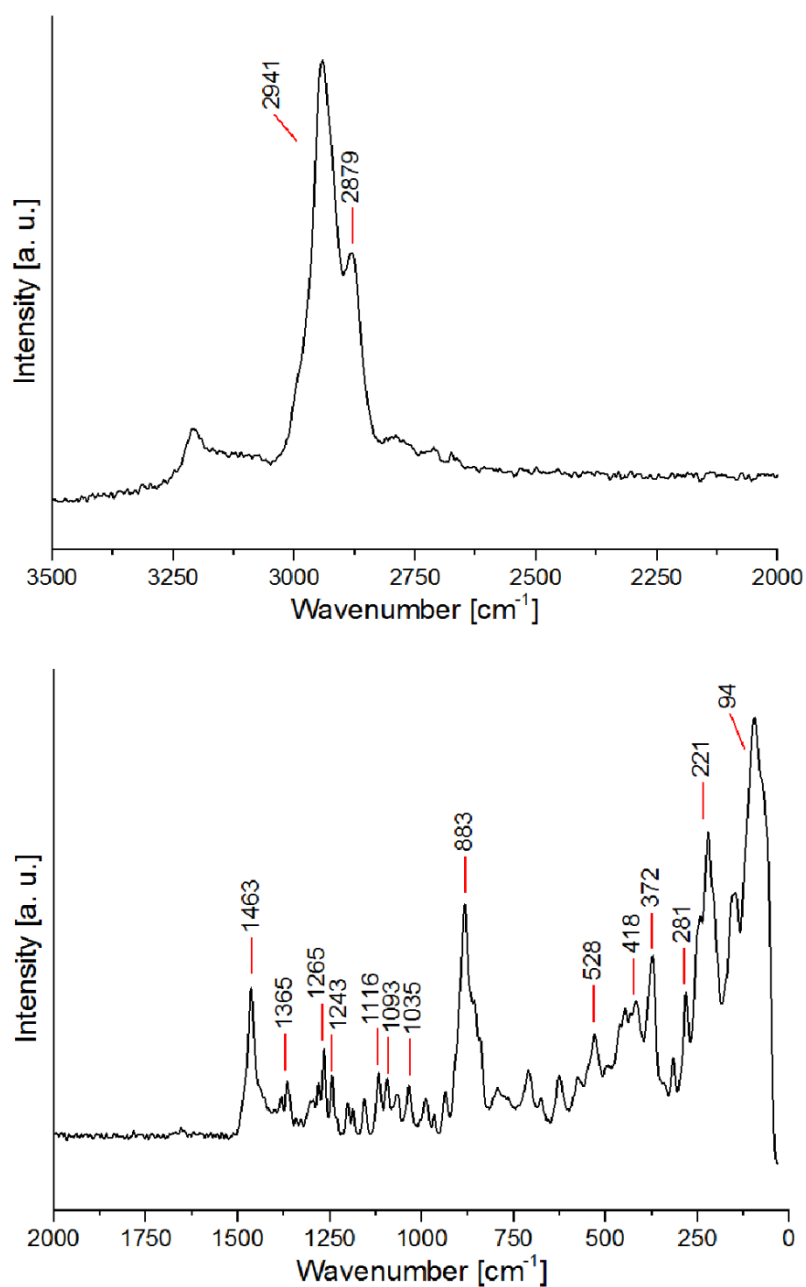


Fig. S6: Raman spectrum of the title compound showing two different regions.

Tab. S5: Assignment of Raman bands for the title compound.

Compound I measured wavenumber [cm ⁻¹]	Assignment	[Nb ₆ O ₁₉] ⁸⁻ literature values [cm ⁻¹]
2941	asym. CH ₂ stretch	
2879	sym. CH ₂ stretch	
1463	CH ₂ def.	
1265	C-N stretch	
1243	complex vib.	
1116	N-CH ₂ / C-C stretch / C-N stretch	
1093	N-CH ₂ / C-C stretch / C-N stretch	
1035	N-CH ₂ / C-C stretch / C-N stretch	
883	CH ₂ -N-CH ₂ def. / C-C vib. / N-H vib.	
528	sym. Nb-O-Nb stretch	532 (ν ₈ (F _{2g}))
418	asym. Nb-O-Nb stretch	411 (ν ₁₅ (F _{1u}))
372	Fe-N	
281	Nb-O-Nb def.	283 (ν ₃ (A _{1g}))
221	Nb-O-Nb def.	210 (ν ₁₀ (F _{2g}))
94	cluster vib.	

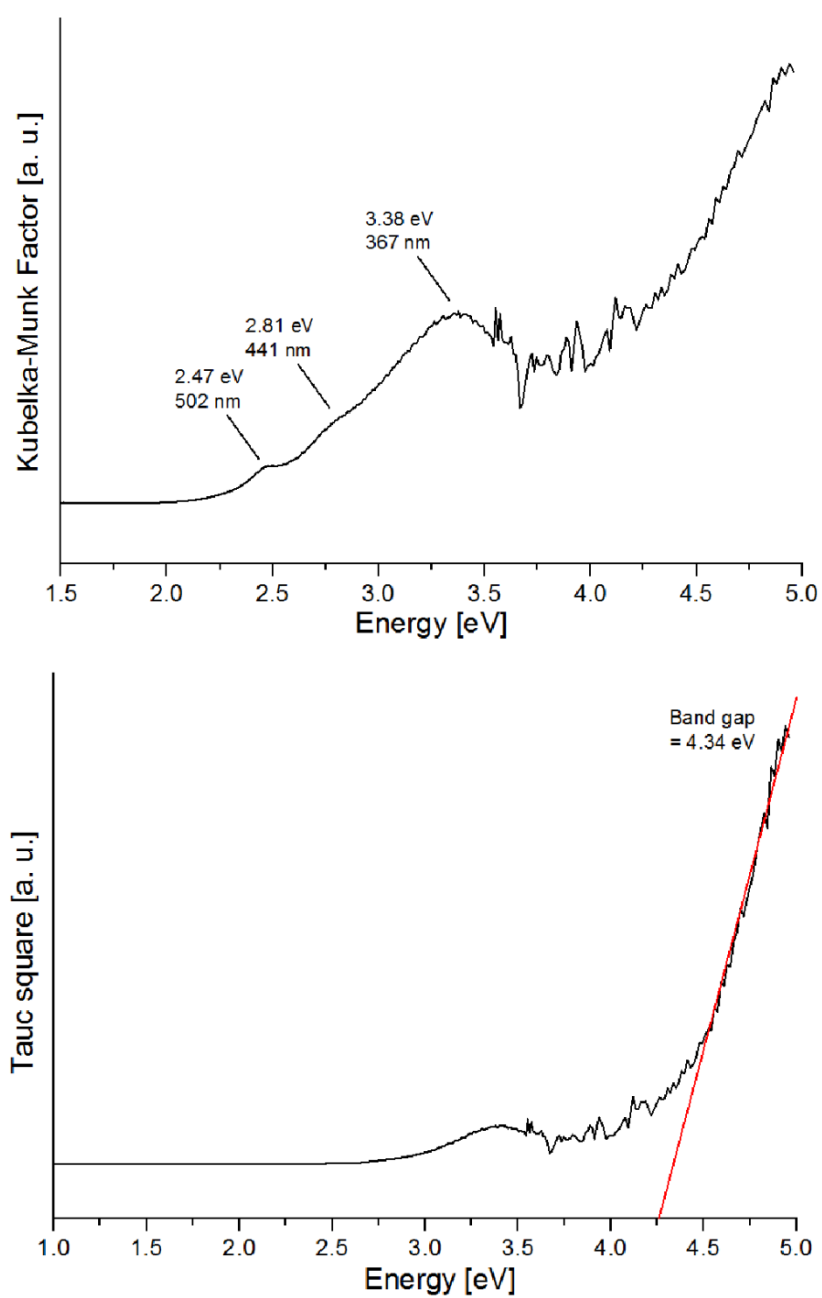


Fig. S7: Kubelka-Munk (top) and Tauc square plot (bottom) derived from UV-Vis diffuse reflectance data.

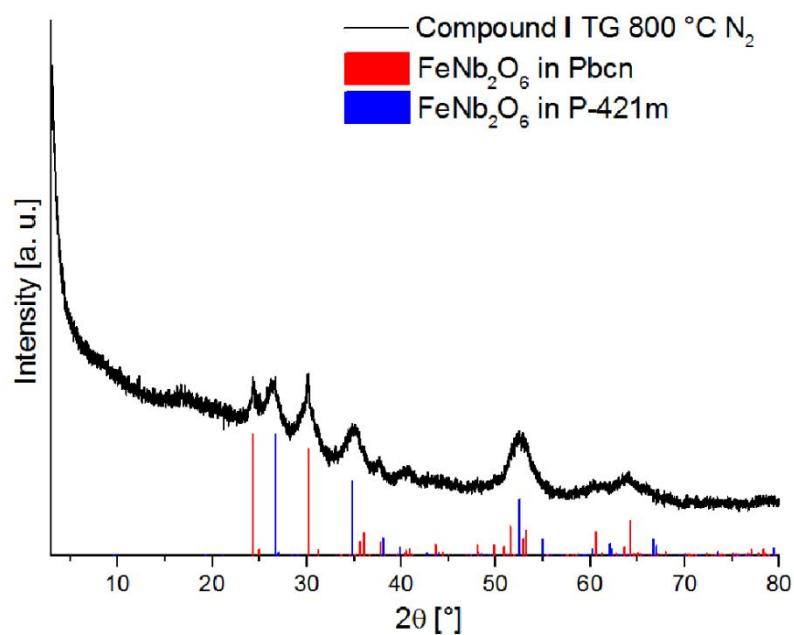


Fig. S8: Powder pattern of the sample after the TG treatment at 800 °C in N₂ atmosphere in comparison to FeNb₂O₆ in *Pbcn* (red) and *P-421m* (blue).

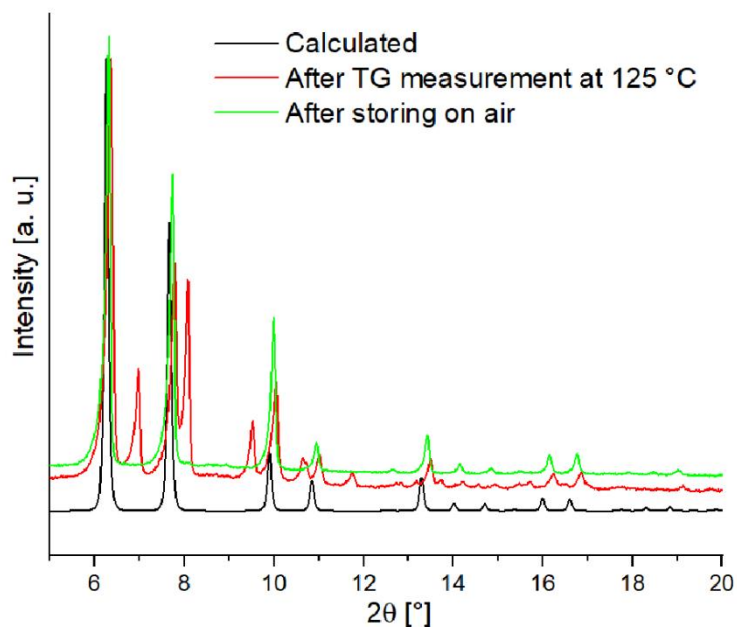


Fig. S9: Powder pattern of the sample after the TG treatment at 125 °C in N₂ atmosphere (red). Same sample measured after one day in air atmosphere (green).

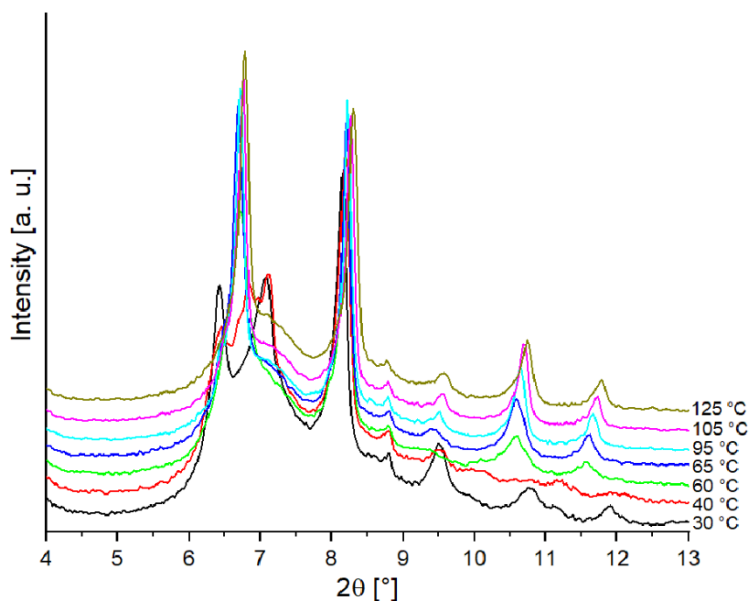


Fig. S10: Temperature resolved in-situ X-ray powder diffraction patterns of the title compound at 30, 40, 60, 65, 95, 105 and 125 °C. Note: an offset was used for better visualization of the individual patterns.

Tab. S6: Selected crystal data and details of the structure refinement for compound I.

Compound I	
Sum formula	$C_{30}H_{110}Fe_3N_{12}Nb_7O_{41}$
Crystal system	Cubic
Space group	$P2_13$
$a = b = c$ [Å]	19.9672(3)
$\alpha = \beta = \gamma$ [°]	90
V [Å ³]	7960.7(4)
Z	4
Formula weight [g·mol ⁻¹]	2113.14
ρ_{calc} [g·m ⁻³]	1.763
λ [Å]	0.71073
2θ range [°]	$2.040 \leq \theta \leq 26.984$
Crystal dimension [mm]	0.07 x 0.10 x 0.12
Crystal color	orange
Temperature [K]	200(2)
Index range	$-25 \leq h \leq 25$ $-24 \leq k \leq 25$ $-25 \leq l \leq 25$
Reflections collected	57008
Independent reflections	5813
R_{int}	0.0451
μ [mm ⁻¹]	1.554
Number of parameters	267
$R_1[F_0 > 4\sigma(F_0)]$	0.0442
R_1 all data	0.0458
wR_2 all data	0.1244
ΔF [e·Å ⁻³]	0.470/-0.409
GOF	1.041

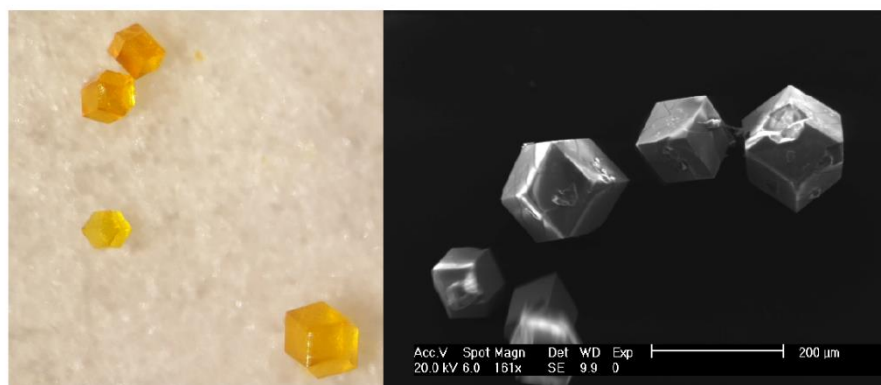


Fig. S11: Picture of the crystals of compound I (left: optical microscope, right: ESEM).

6.1.3 Zusatzinformationen zur Publikation „Hexaniobate anions connected by [Ni(cyclam)]²⁺ complexes yield two interpenetrating three-dimensional networks”

Supporting information

Philipp Müscher-Polzin, Christian Näther, Wolfgang Bensch*

Hexaniobate anions connected by [Ni(cyclam)]²⁺ complexes yield two interpenetrating three-dimensional networks

DOI: 10.1515/znb-2020-0043. Received March 11, 2020; accepted April 18, 2020

***Corresponding author: Wolfgang Bensch**, Institut für Anorganische Chemie,
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth-Straße 2, Kiel 24118, Germany,
Fax: +49-431-8801520, e-mail: wbensch@ac.uni-kiel.de

Philipp Müscher-Polzin and Christian Näther: Institut für Anorganische Chemie,
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth-Straße 2, Kiel 24118, Germany

Dedicated to Professor Dr. B. Harbrecht on the occasion of his 70th birthday

Tab. S1: Nb–O bond lengths (Å) in compound I.

Nb–O _t		Nb–μ ₂ –O	
Nb(1)–O(1)	1.754(8)	Nb(1)–O(4)	1.915(5)
Nb(2)–O(2)	1.750(9)	Nb(1)–O(5)	2.088(7)
Nb(3)–O(3)	1.752(8)	Nb(1)–O(8)	2.014(6)
Nb–μ ₆ –O		Nb(2)–O(5)	2.152(7)
Nb(1)–O(9)	2.362(7)	Nb(2)–O(6)	1.950(6)
Nb(2)–O(9)	2.455(7)	Nb(2)–O(7)	1.980(6)
Nb(3)–O(9)	2.3722(12)	Nb(3)–O(7)	1.943(6)
		Nb(3)–O(8)	2.079(5)

Tab. S2: Results of bond valence analysis for compound I.

Compound I	
Niob atoms	
Nb1	5.10
Nb2	5.01
Nb3	5.08
Average: 5.06	
Nickel atoms	
Ni1	1.61
Ni2	1.53
Average: 1.57	
Terminal oxygen atoms	
O2	1.76
μ ₂ -bridging oxygen atoms	
O1	2.06
O2	2.03
O4	2.06
O5	1.07
O6	1.84
O7	1.78
O8	1.36
Average: 1.74	
μ ₆ -bridging oxygen atom	
O9	1.32

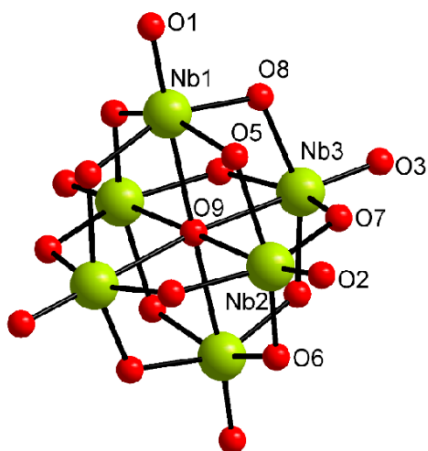


Fig. S1: {Nb₆O₁₉} cluster with atom labels in compound I.

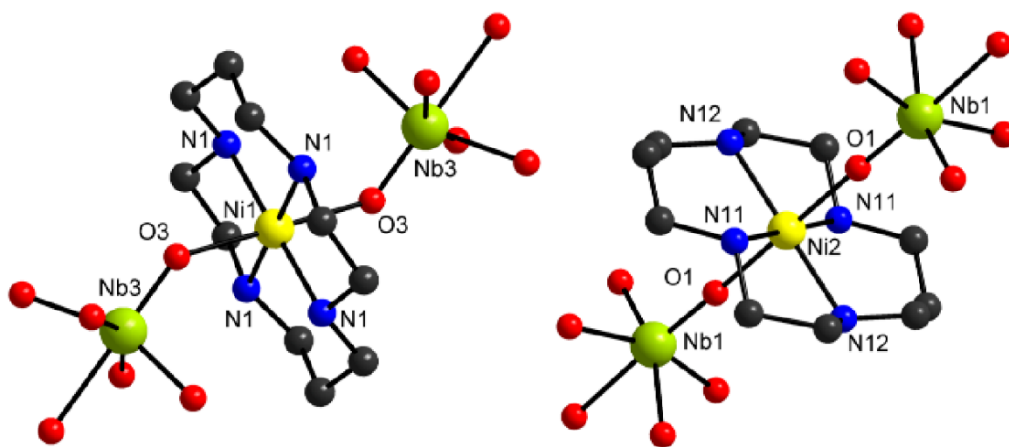


Fig. S2: Coordination environment of the complexes in compound I. H atoms and disorder of the cyclam ligand are omitted for clarity.

Tab. S3: Selected bond lengths (Å) and angles (deg) of the $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ complexes in compound I.

Ni(1)–X		X–Ni(1)–X			
Ni(1)–N(1)	2.056(6)	N(1)–Ni(1)–N(1)#2	92.8(3)	N(1)#2–Ni(1)–O(3)#2	89.3(2)
Ni(1)–O(3)	2.137(8)	N(1)–Ni(1)–N(1)#3	180	N(1)#3–Ni(1)–N(1)#4	92.7(3)
		N(1)–Ni(1)–N(1)#4	87.2(3)	N(1)#3–Ni(1)–O(3)	89.3(2)
		N(1)–Ni(1)–O(3)	90.7(2)	N(1)#3–Ni(1)–O(3)#2	90.7(2)
		N(1)–Ni(1)–O(3)#2	89.3(2)	N(1)#4–Ni(1)–O(3)	89.3(2)
		N(1)#2–Ni(1)–N(1)#3	87.3(3)	N(1)#4–Ni(1)–O(3)#2	90.7(2)
		N(1)#2–Ni(1)–N(1)#4	180.0	O(3)–Ni(1)–O(3)#2	180
		N(1)#2–Ni(1)–O(3)	90.7(2)		
Ni(2)–X		X–Ni(2)–X			
Ni(2)–N(11)	2.073(13)	N(11)–Ni(2)–N(11)#3	180	N(11)#4–Ni(2)–N(12)#4	93.9(6)
Ni(2)–N(12)	2.109(18)	N(11)–Ni(2)–N(12)	86.1(6)	N(11)#4–Ni(2)–O(1)	91.8(4)
Ni(2)–O(1)	2.083(7)	N(11)–Ni(2)–N(12)#3	93.9(6)	N(11)#4–Ni(2)–O(1)#2	88.2(4)
		N(11)–Ni(2)–O(1)	91.8(4)	N(12)–Ni(2)–N(12)#3	180
		N(11)–Ni(2)–O(1)#2	88.2(4)	N(12)–Ni(2)–O(1)	90.2(4)
		N(11)#2–Ni(2)–N(11)#4	180	N(12)–Ni(2)–O(1)#2	89.8(4)
		N(11)#2–Ni(2)–N(12)#2	93.9(6)	N(12)#2–Ni(2)–N(12)#4	180
		N(11)#2–Ni(2)–N(12)#4	86.1(6)	N(12)#2–Ni(2)–O(1)	90.2(4)
		N(11)#2–Ni(2)–O(1)	88.2(4)	N(12)#2–Ni(2)–O(1)#2	89.8(4)
		N(11)#2–Ni(2)–O(1)#2	91.8(4)	N(12)#3–Ni(2)–O(1)	89.8(4)
		N(11)#3–Ni(2)–N(12)	93.9(6)	N(12)#3–Ni(2)–O(1)#2	90.2(4)
		N(11)#3–Ni(2)–N(12)#3	86.1(6)	N(12)#4–Ni(2)–O(1)	89.8(4)
		N(11)#3–Ni(2)–O(1)	88.2(4)	N(12)#4–Ni(2)–O(1)#2	90.2(4)
		N(11)#3–Ni(2)–O(1)#2	91.8(4)	O(1)–Ni(2)–O(1)#2	180
		N(11)#4–Ni(2)–N(12)#2	86.1(6)		

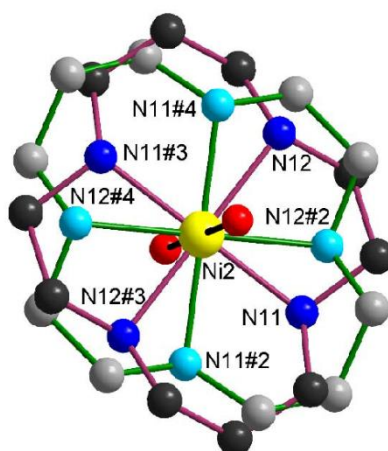


Fig. S3: Disordered $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ complex in compound **I**. One orientation of the ligand in N dark blue, C dark grey and bonds in purple; the other orientation in N light blue, C light grey and bonds in green. H atoms are omitted for clarity.

Tab. S4: O–O distances of the water molecules in the water cluster in compound **I**.

Atom(1)–Atom(2)	Distance (Å)
O(11)–O(12)	2.967
O(11)–O(13)	2.848
O(12)–O(14)	2.901
O(13)–O(15)	2.904

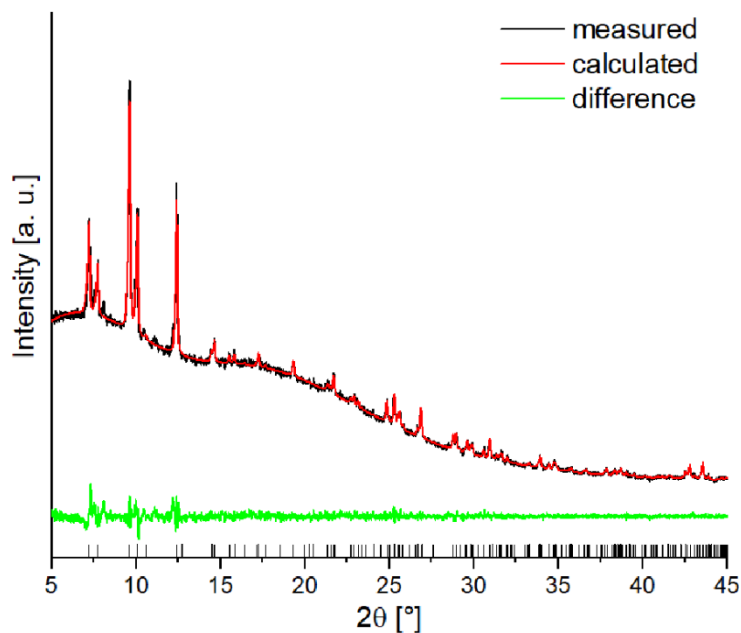


Fig. S4: Pawley-Fit of compound I.

Tab. S5: Comparison of the cell parameter of the single crystal refinement and the Pawley fit for compound I.

	Compound I single crystal	Compound I Pawley fit
Crystal system	orthorhombic	orthorhombic
Space group	<i>Cmma</i>	<i>Cmma</i>
a, Å	17.413(4)	17.531
b, Å	22.761(5)	22.807
c, Å	12.194(2)	12.221
V, Å ³	4832.8(17)	4886.3
R ₁ [F ₀ > 4 σ(F ₀)]	0.0651	
R ₁ all data	0.0741	
wR ₂ all data	0.1857	
Rwp		2.29
GOF	1.134	1.23

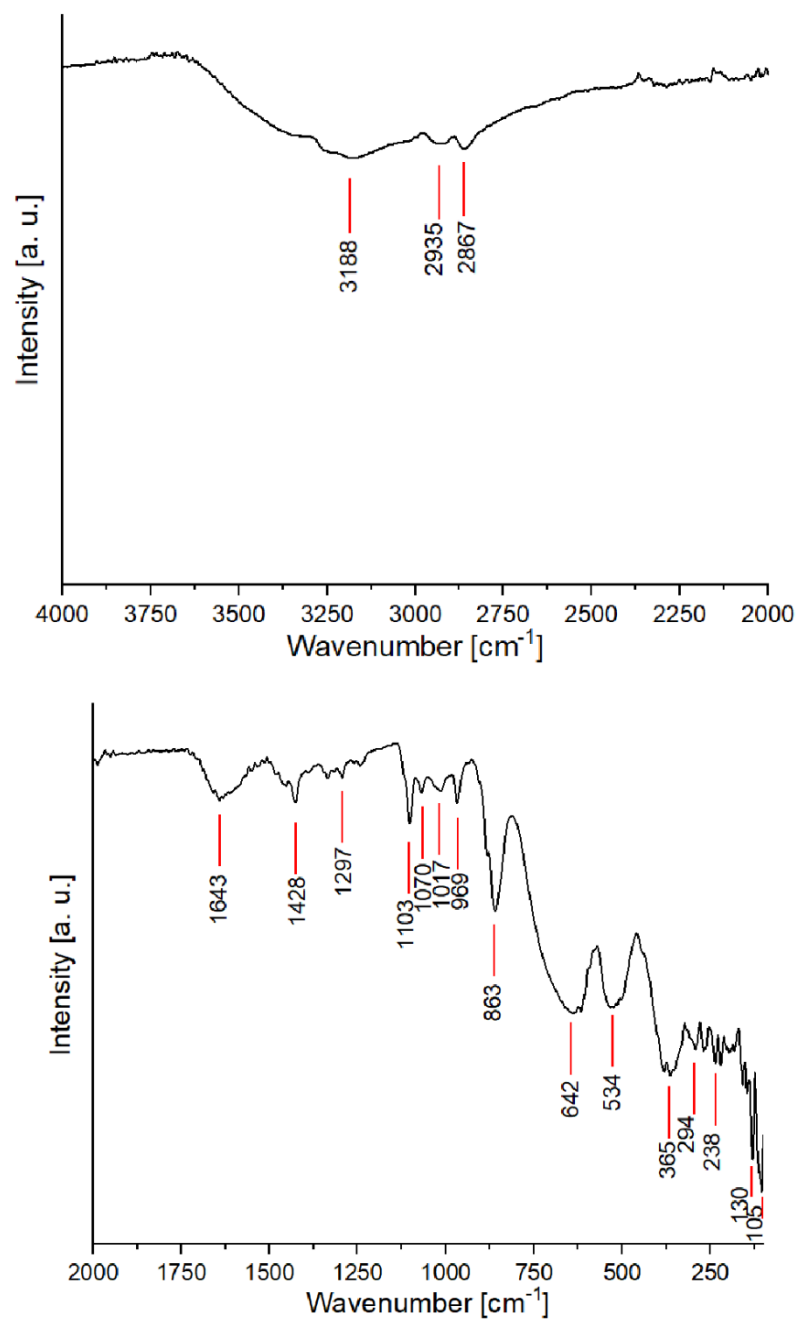


Fig. S5: Combined MIR and FIR spectra of compound I.

Tab. S6: Assignment of IR bands for compound I.

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
3188	complex vib.
2935	N–H stretch
2867	C–H stretch
1643	O–H stretch (H ₂ O)
1428	C–H stretch
1297	C–C / C–N stretch
1103	C–N stretch
1070	C–N stretch
	C–H def.
1017	N–H def.
969	N–H def.
863	Nb=O _t stretch
642	cluster vib.
534	Nb–O–Nb stretch
365	Ni–N stretch
294	Nb–O–Nb def.
238	Nb–O–Nb def.
130	complex vib.
105	Nb–O–Nb def.

Tab. S7: Selected crystal data and details of the structure refinement for compound I.

Sum formula	C ₂₀ H ₇₂ N ₈ Nb ₆ Ni ₂ O ₃₁
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>Cmma</i>
a, Å	17.413(4)
b, Å	22.761(5)
c, Å	12.194(2)
V, Å ³	4832.8(17)
Z	4
Formula weight, g·mol ⁻¹	1595.73
ρ_{calc} , g·cm ⁻³	2.19
λ , Å	0.71073
2 θ range, deg	1.670 $\leq \theta \leq$ 27.003
Crystal dimension, mm ³	0.06 x 0.08 x 0.12
Crystal color	yellow
Temperature, K	200(2)
Index range	-17 $\leq h \leq$ 22 -29 $\leq k \leq$ 28 -15 $\leq l \leq$ 15
Reflections collected	18297
Independent reflections	2793
Reflections with I < 2 σ (I)	2422
R _{int}	0.0794
μ , mm ⁻¹	2.2
Number of parameters	208
R ₁ [F ₀ > 4 σ (F ₀)]	0.0651
R ₁ all data	0.0741
wR ₂ all data	0.1857
ΔF , e·Å ⁻³	0.82/-1.30
GOF	1.134

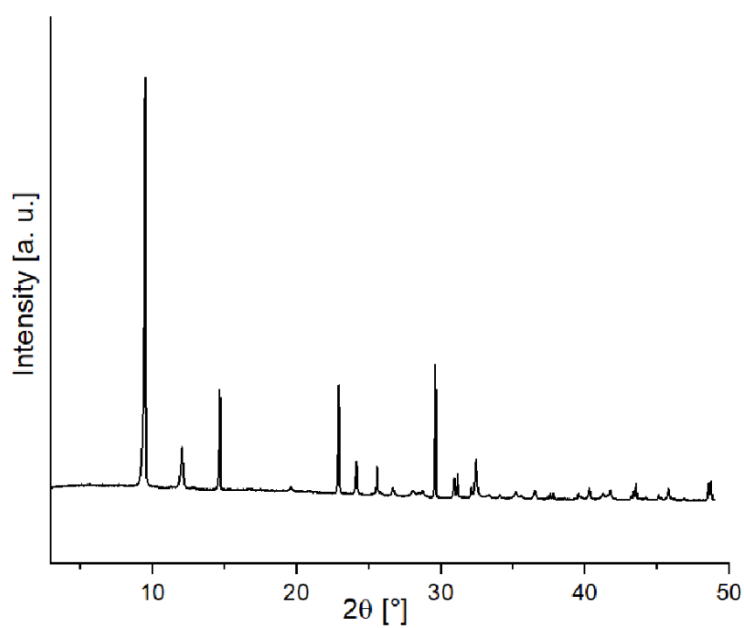


Fig. S6: Powder pattern of $\text{Li}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot \approx 21 \text{ H}_2\text{O}$.

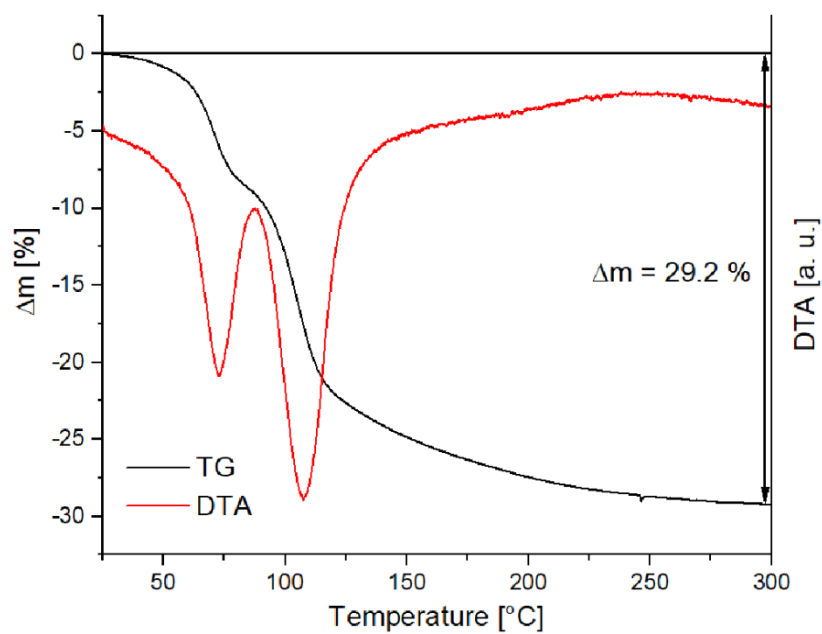
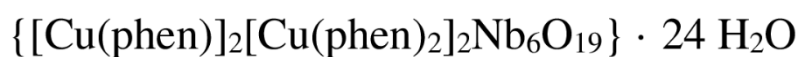


Fig. S7: TG measurement (black) and DTA (red) of $\text{Li}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot \approx 21 \text{ H}_2\text{O}$.

6.2 Unveröffentlichte Ergebnisse

6.2.1 Zusatzinformationen zur Publikation „Room temperature synthesis, crystal structure, water sorption, thermal and electronic properties of $\{[\text{Cu}(\text{phen})]_2[\text{Cu}(\text{phen})_2]_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$ “

Room temperature synthesis, crystal structure,
water sorption, thermal and electronic properties of



*Philipp Müscher-Polzin, Christian Näther, and Wolfgang Bensch**

Institute for Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University of Kiel, Max-Eyth-Str. 2,
24118 Kiel, Germany

Corresponding Author

*E-mail: wbensch@ac.uni-kiel.de

Phone: +49 431 880 2419

Fax: +49 431 880 1520

Table of contents

	Figures	
Figure S1	Pawley-Fit of compound I as synthesized.	4
Figure S2	Photographic image of a crystal of compound I .	5
Figure S3	π - π interactions in the crystal structure of compound I .	6
Figure S4	Structure motif of the water cluster with atom labels.	7
Figure S5	View of the water cluster in the structure of I .	8
Figure S6	Interactions of the cluster ion with the surrounding water molecules.	9
Figure S7	Overlay presentation of the clusters shown in Figure 1.	10
Figure S8	Combined MIR and FIR spectrum of a dry sample of compound I .	11
Figure S9	Combined MIR and FIR spectrum of a fresh sample of compound I .	12
Figure S10	Kubelka-Munk (top) and Tauc square plot (bottom) derived from UV-Vis diffuse reflectance data.	14
Figure S11	TG, DTG and DTA curve of compound I dried under ambient conditions, measured in air atmosphere with a heating rate of 4 K/min.	14
Figure S12	Powder diffraction pattern after the TG measurement of compound I in comparison to $\text{Cu}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ and CuNb_2O_6 .	15
Figure S13	Powder diffraction patterns of the sample as synthesized, dried in vacuum, sorption measurement stopped at $p/p_0 = 0.3$ and 0.5, after a complete sorption-desorption cycle and rehydrated with water after the desorption.	15
Figure S14	Pawley-Fit of compound I after a complete water sorption-desorption cycle rehydrated with a droplet of water.	16
Figure S15	In-situ powder diffraction patterns of compound I during drying presented as a waterfall plot.	16
Figure S16	Selected diffraction patterns of the in-situ drying experiment in comparison to the pattern of the aborted sorption measurement at $p/p_0 = 0.5$.	17
	Tables	
Table S1	Selected crystal data and details of the structure refinement for compound I .	3
Table S2	Comparison of the cell parameter of the single crystal refinement and the Pawley fit for compound I .	4
Table S3	Results of bond valence analysis for compound I .	5
Table S4	Nb-O bond lengths [\AA] in compound I .	5
Table S5	Selected bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] of the $[\text{Cu}(\text{phen})]^{2+}$ and $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^{2+}$ complexes in compound I .	6
Table S6	Distances of the π - π interactions in compound I .	7
Table S7	O-O distances of the water molecules in the water cluster in compound I .	8
Table S8	O-O distances of the water molecules and the cluster ion.	9
Table S9	RMSD values of the overlayed structures shown in Figure S7 for matching only the cluster, the cluster and the transition metal ion or the cluster, transition metal ion and the N atoms.	10
Table S10	Assignment of IR bands for compound I .	13

Table S1. Selected crystal data and details of the structure refinement for compound **I**.

	Compound I
Sum formula	C ₇₂ H ₉₆ Cu ₄ N ₁₂ Nb ₆ O ₄₃
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	13.2639(4)
<i>b</i> [Å]	14.2597(4)
<i>c</i> [Å]	15.0319(5)
α [°]	100.946(2)
β [°]	114.652(2)
γ [°]	106.349(2)
<i>V</i> [Å ³]	2320.48(13)
<i>Z</i>	1
Formula weight [g·mol ⁻¹]	2629.22
ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.881
λ [Å]	0.71073
2θ range [°]	1.590 ≤ θ ≤ 27.003
Crystal dimension [mm]	0.09 x 0.12 x 0.14
Crystal colour	green
Temperature [K]	200(2)
Index range	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Reflections collected	22696
Independent reflections	10042
Reflections with [<i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)]	8607
<i>R</i> _{int}	0.0556
μ [mm ⁻¹]	1.707
Number of parameters	620
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)]	0.0582
<i>R</i> ₁ all data	0.0662
w <i>R</i> ₂ all data	0.1654
ΔF [e·Å ⁻³]	1.172/-1.260
GOF	1.056

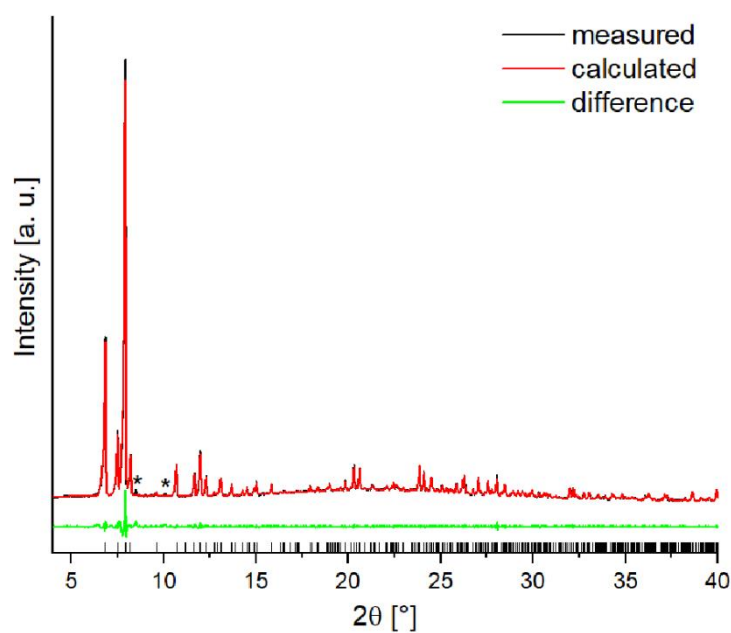


Figure S1. Pawley-Fit of compound I as synthesized. Impurities are marked with *.

Table S2. Comparison of the cell parameter of the single crystal refinement and the Pawley fit for compound I.

	Compound I single crystal	Compound I Pawley fit as synthesized	Compound I Pawley fit after a complete sorption-desorption cycle rehydrated with a droplet of water
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	13.2639(4)	13.3299	13.3201
<i>b</i> , Å	14.2597(4)	14.2409	14.2210
<i>c</i> , Å	15.0319(5)	15.0750	15.0929
α	100.946(2)	100.104	99.772
β	114.652(2)	114.532	114.336
γ	106.349(2)	105.891	105.485
<i>V</i> , Å ³	2320.48(13)	2363.19	2379.56
Temperature, K	200	293	293
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> ₀ > 4 σ (<i>F</i> ₀)]	0.0582		
<i>R</i> ₁ all data	0.0662		
<i>wR</i> ₂ all data	0.1654		
<i>R</i> _{wp}		3.36	3.00
GOF	1.056	1.79	1.46

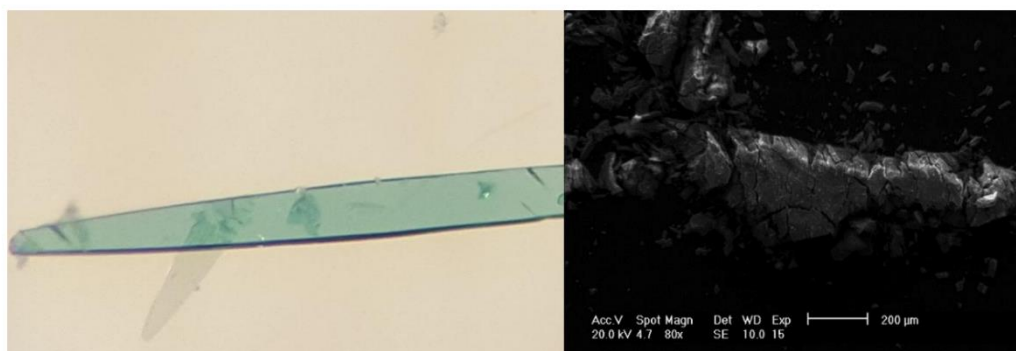


Figure S2. Photographic image of a crystal of compound I (left: optical microscope, right: ESEM).

Table S3. Results of bond valence analysis for compound I.

Compound I			
Niob atoms			
Nb1	5.00	Nb3	5.04
Nb2	5.19		
Average: 5.08			
Copper atoms			
Cu1	1.74	Cu2	1.78
Average: 1.76			
Copper μ_3 -bridging oxygen atoms			
O5	1.73	O8	1.65
O7	1.69		
Average: 1.69			
Terminal oxygen atoms			
O1	1.62	O3	1.68
Average: 1.65			
μ_2 -bridging oxygen atoms			
O2	2.13	O6	1.74
O4	1.81	O9	1.94
Average: 1.91			
μ_6 -bridging oxygen atom			
O19	1.39		

Table S4. Nb-O bond lengths [\AA] in compound I.

Nb-O _t		Nb- μ_2 -O			
Nb(1)-O(1)	1.774(4)	Nb(1)-O(4)	1.983(4)	Nb(2)-O(9)	1.903(4)
Nb(2)-O(2)	1.771(4)	Nb(1)-O(5)	1.993(4)	Nb(3)-O(5)	1.999(4)
Nb(3)-O(3)	1.762(4)	Nb(1)-O(6)	1.961(4)	Nb(3)-O(6)	1.972(4)
Nb- μ_6 -O		Nb(1)-O(7)	2.064(4)	Nb(3)-O(8)	2.078(4)
Nb(1)-O(10)	2.3845(5)	Nb(2)-O(4)	1.928(4)	Nb(3)-O(9)	1.968(4)
Nb(2)-O(10)	2.3707(5)	Nb(2)-O(7)	2.067(4)		
Nb(3)-O(10)	2.3809(5)	Nb(2)-O(8)	2.075(4)		

Table S5. Selected bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] of the $[\text{Cu}(\text{phen})]^{2+}$ and $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^{2+}$ complexes in compound I.

Cu(1)-X		X-Cu(1)-X			
Cu1-O5	2.361(4)	N(1)-Cu(1)-N(2)	82.5(2)	N(2)-Cu(1)-O(7)	94.51(18)
Cu1-O7	1.965(4)	N(1)-Cu(1)-O(5)	108.26(17)	N(2)-Cu(1)-O(8)	170.60(18)
Cu1-O8	1.966(4)	N(1)-Cu(1)-O(7)	175.09(18)	O(5)-Cu(1)-O(7)	76.46(14)
Cu1-N1	2.007(5)	N(1)-Cu(1)-O(8)	98.35(18)	O(5)-Cu(1)-O(8)	76.30(14)
Cu1-N2	1.986(5)	N(2)-Cu(1)-O(5)	112.41(18)	O(7)-Cu(1)-O(8)	83.96(15)
Cu(2)-X		X-Cu(2)-X			
Cu2-O2	1.914(4)	N(21)-Cu(2)-N(22)	81.62(19)	N(22)-Cu(2)-N(42)	104.63(19)
Cu2-N21	1.994(5)	N(21)-Cu(2)-N(41)	169.69(19)	N(22)-Cu(2)-O(2)	143.02(18)
Cu2-N22	2.058(5)	N(21)-Cu(2)-N(42)	90.86(19)	N(41)-Cu(2)-O(2)	79.59(19)
Cu2-N41	1.995(5)	N(21)-Cu(2)-O(2)	95.18(18)	N(41)-Cu(2)-O(2)	92.05(19)
Cu2-N42	2.186(5)	N(22)-Cu(2)-N(41)	96.9(2)	N(42)-Cu(2)-O(2)	112.27(19)

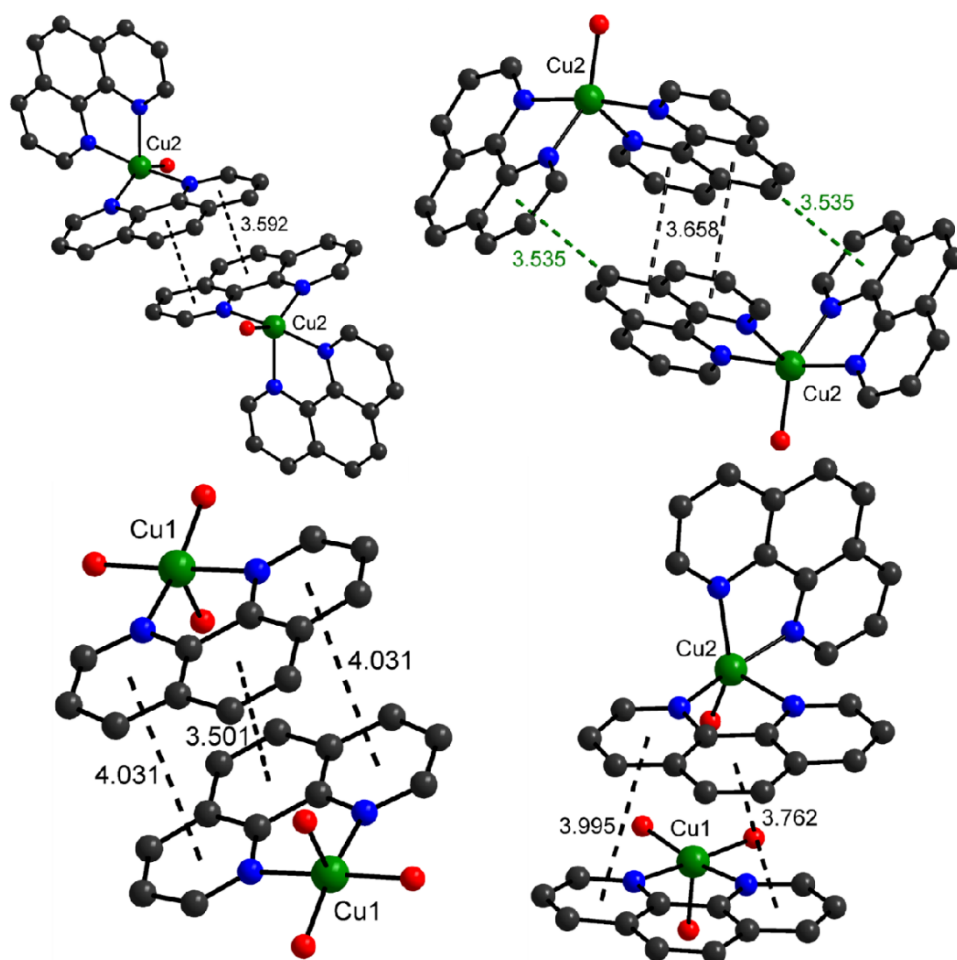


Figure S3. Crystal structure of compound I. Different kinds of π - π interactions (dashed lines in black: sandwich type; dashed lines in green: T-shaped).

Table S6. Distances of the π - π interactions in compound I.

Sandwich type π - π distances [Å]	T-shaped type π - π distances [Å]
3.592	3.535
3.658	
3.501	
4.031	
3.995	
3.762	

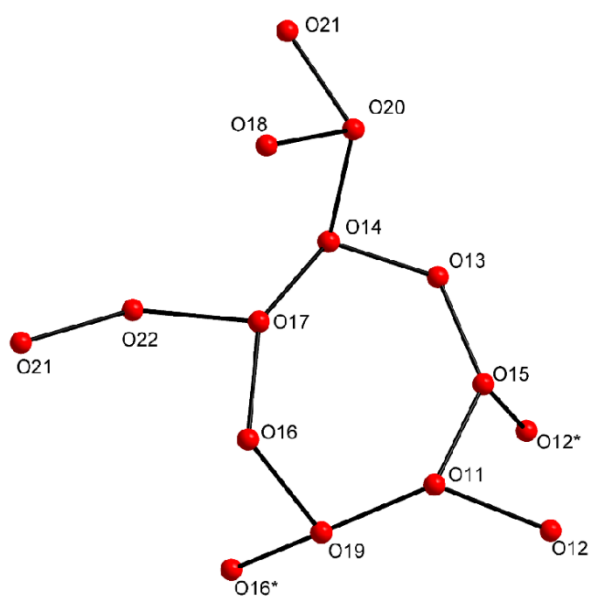


Figure S4. Structure motif of the water cluster with atom labels.

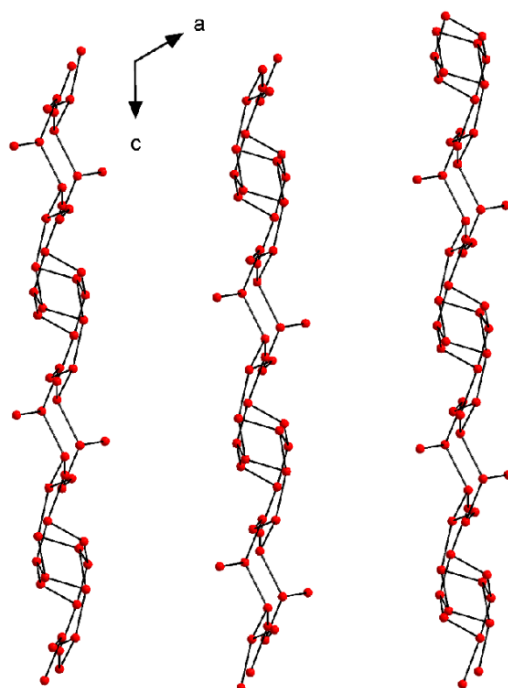


Figure S5. View of the water cluster in the structure of I viewed along [010].

Table S7. O-O distances of the water molecules in the water cluster in compound I.

Atom(1)-Atom(2)	Distance [Å]	Atom(1)-Atom(2)	Distance [Å]
O(11)-O(12)	3.009	O(16)-O(17)	2.808
O(11)-O(15)	2.754	O(16)-O(19)	2.825
O(11)-O(19)	2.814	O(16*)-O(19)	2.803
O(12*)-O(15)	2.738	O(17)-O(22)	2.931
O(13)-O(14)	2.711	O(18)-O(20)	2.856
O(13)-O(15)	2.766	O(20)-O(21)	2.778
O(14)-O(17)	2.816	O(21)-O(22)	2.969
O(14)-O(20)	2.829		

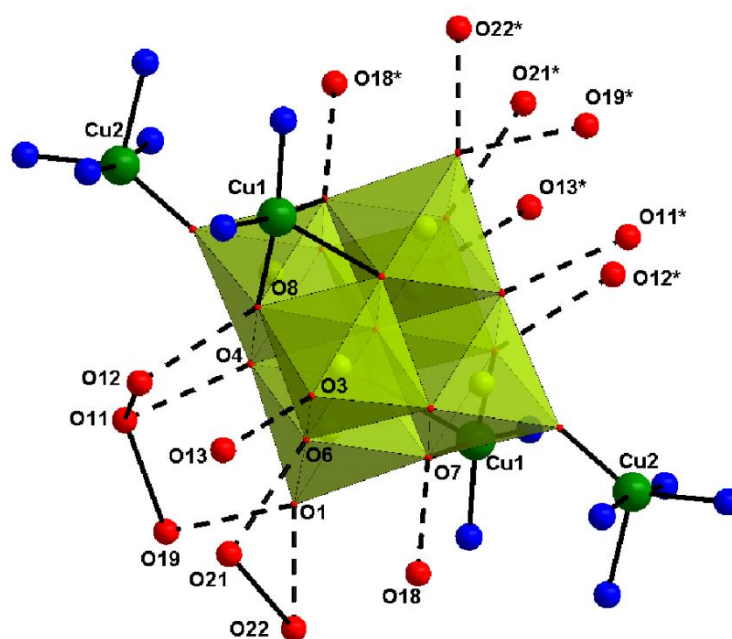


Figure S6. Interactions of the cluster ion with the surrounding water molecules shown in dashed lines.

Table S8. O-O distances of the water molecules and the cluster ion.

Atom(1)-Atom(2)	Distance [Å]
O(1)-O(19)	2.7545
O(1)-O(22)	2.7273
O(3)-O(13)	2.7343
O(4)-O(11)	2.6902
O(6)-O(21)	2.8363
O(7)-O(18)	2.8624
O(8)-O(12)	2.7578

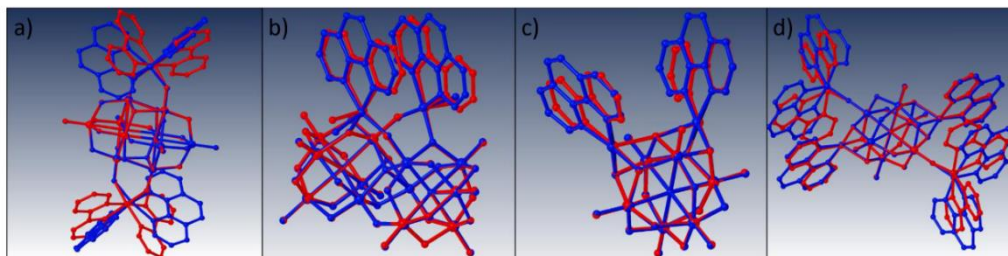


Figure S7. Overlay presentation of the clusters shown in Figure 1. a) $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]\{[\text{Ni}(\text{bipy})_2]_2[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]\} \cdot 8.5 \text{ H}_2\text{O}$ and $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\{[\text{Ni}(\text{phen})_2]_2[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]\} \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ ^[41], b) $\text{K}_4\text{Na}[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})\}_2]\{\text{CuNb}_{11}\text{O}_{35}\text{H}_4\} \cdot 25 \text{ H}_2\text{O}$ and $\text{K}_3\text{Na}_2[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2]\{\text{CuNb}_{11}\text{O}_{35}\text{H}_4\} \cdot 22 \text{ H}_2\text{O}$ ^[47], c) $[\text{Cu}(\text{en})_2]_2\{[\text{Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}(\text{en})_2]_2\{[\text{Cu}(\text{phen})][\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 10.5 \text{ H}_2\text{O}$ ^[35], d) $\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}[\text{Cu}(\text{bipy})]_2[\text{Cu}(\text{bipy})_2]_2\} \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$ ^[48] and the title compound.

Table 9. RMSD values of the overlaid structures shown in Fig. S7 for matching only the cluster, the cluster and the transition metal ion or the cluster, transition metal ion and the N atoms.

	Fig. S7a	Fig. S7b	Fig. S7c	Fig. S7d
Cluster	0.028 Å	0.056 Å	0.029 Å	0.026 Å
Cluster + transition metal	0.134 Å	0.061 Å	0.038 Å	0.162 Å
Cluster + transition metal + N atoms	0.389 Å	0.091 Å	0.073 Å	0.338 Å

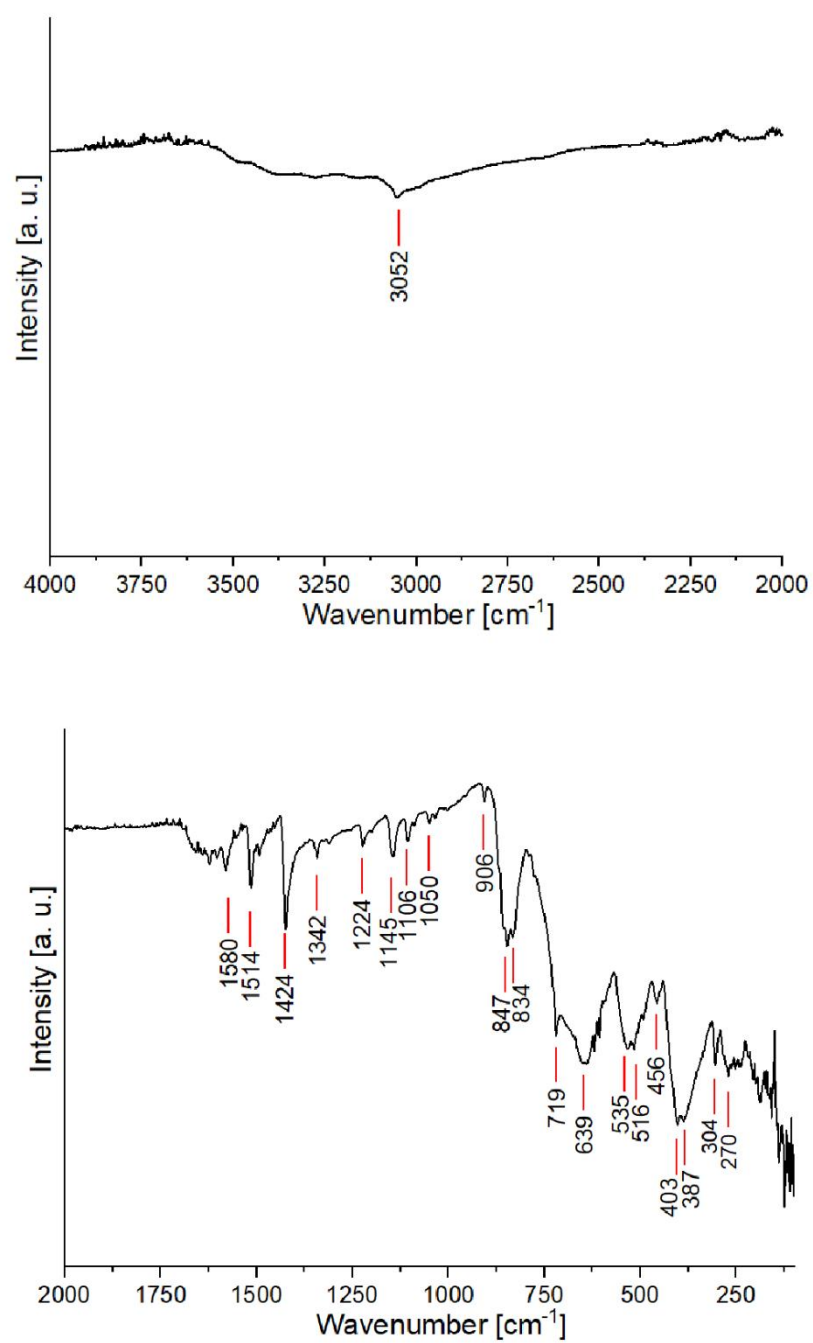


Figure S8. Combined MIR and FIR spectrum of a dry sample of compound I.

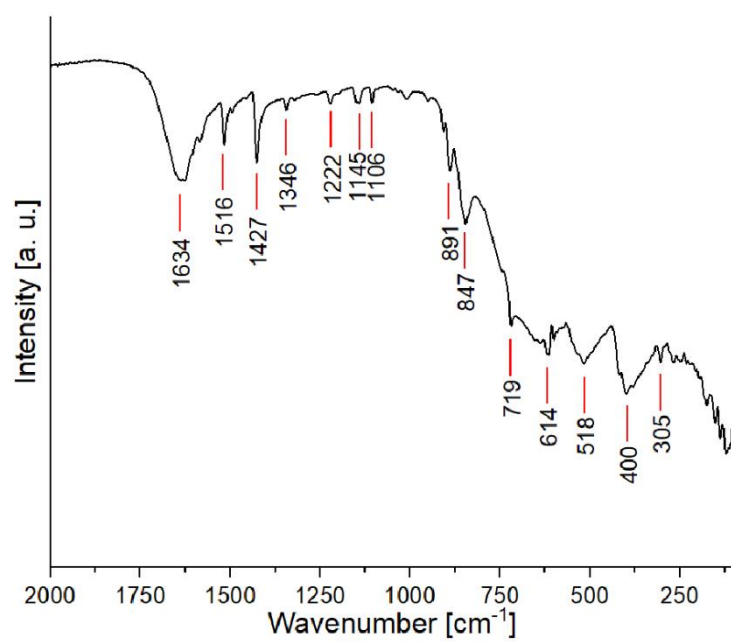
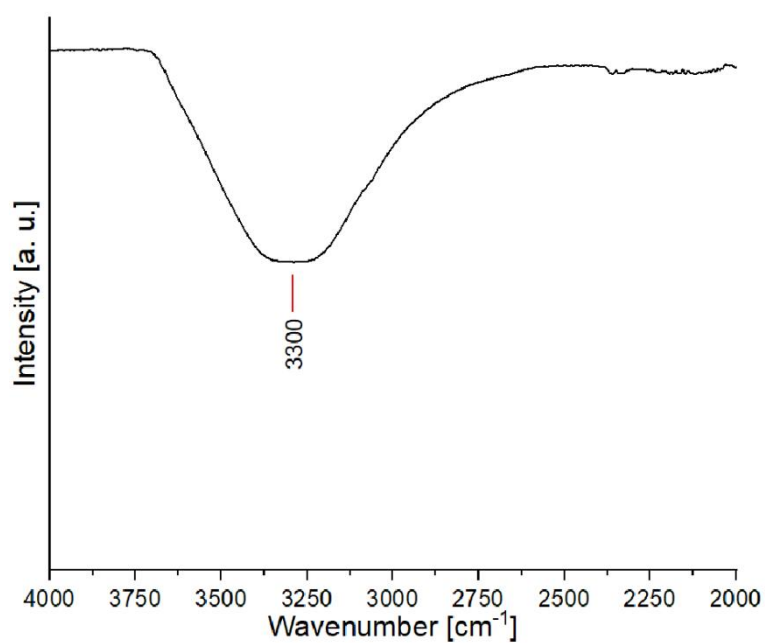
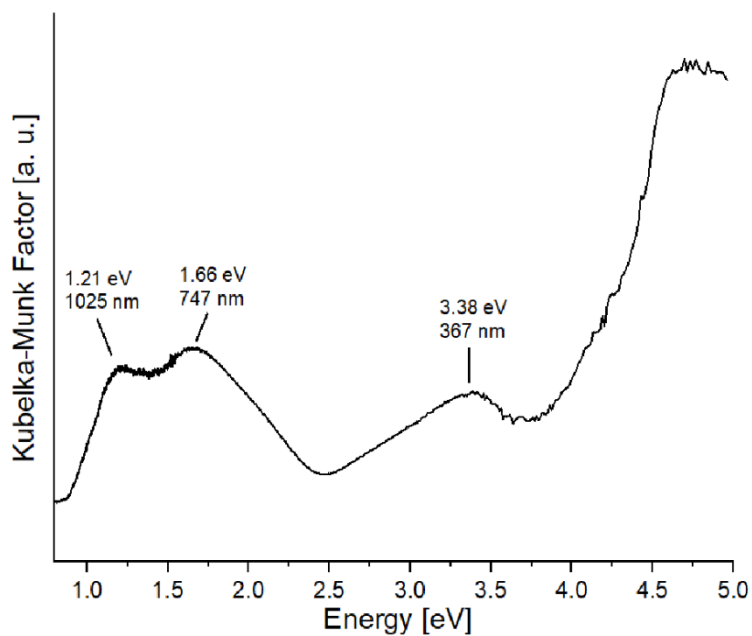


Figure S9. Combined MIR and FIR spectrum of a fresh sample of compound I.

Table S10. Assignment of IR bands for compound I.

Compound I dry Wavenumber [cm ⁻¹]	Compound I fresh Wavenumber [cm ⁻¹]	Assignment
	3300	O-H stretch (H ₂ O)
3052		C-H stretch (arom.)
	1634	O-H stretch (H ₂ O)
1580		C-C stretch (arom.)
1514	1516	C-C stretch (arom.)
1424	1427	C-H stretch
1342	1346	C-N stretch
1224	1222	C-N stretch
1145	1145	C-N stretch
1106	1106	C-N stretch
1050		C-N stretch C-H def.
906	891	Nb=O _t stretch
847	847	Nb=O _t stretch
834		Nb=O _t stretch
719	719	Nb-O-Nb stretch
639	614	N-H rocking
535		Nb-O-Nb stretch Cu-O stretch
516	518	Nb-O-Nb stretch Cu-O stretch
456		Nb-O-Nb stretch
403	400	Nb-O-Nb stretch
387		Cu-N
304	305	Nb=O def.
270		Nb-O-Nb def.



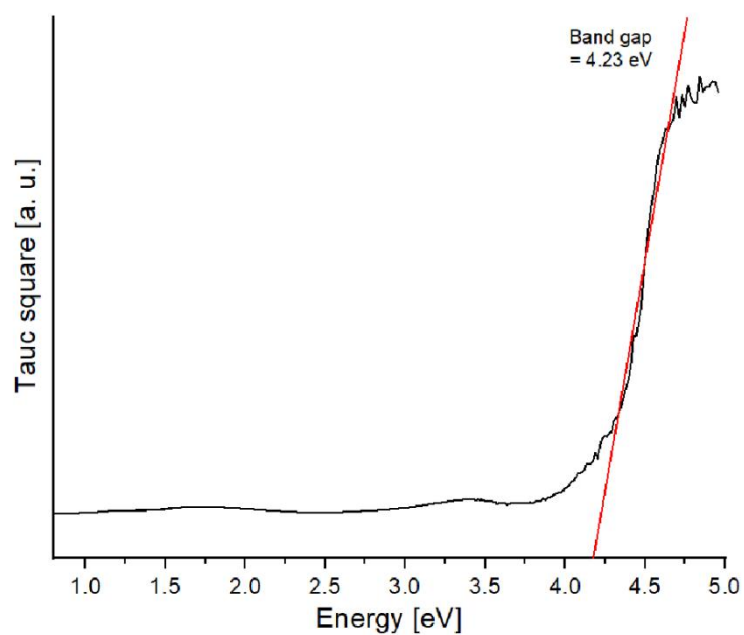


Figure S10. Kubelka-Munk (top) and Tauc square plot (bottom) derived from UV-Vis diffuse reflectance data.

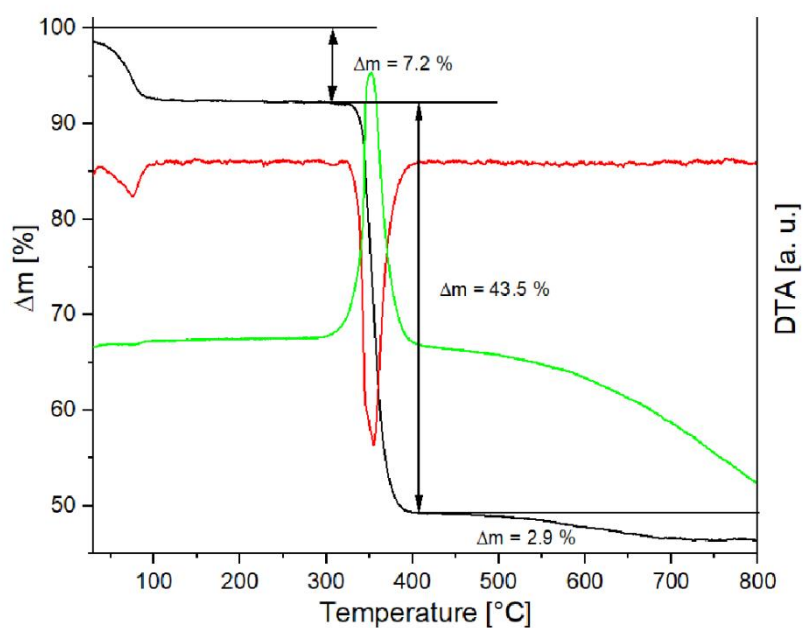


Figure S11. TG (black), DTG curve (red) and DTA curve (green) of compound I dried under ambient conditions, measured in air atmosphere with a heating rate of 4 K/min.

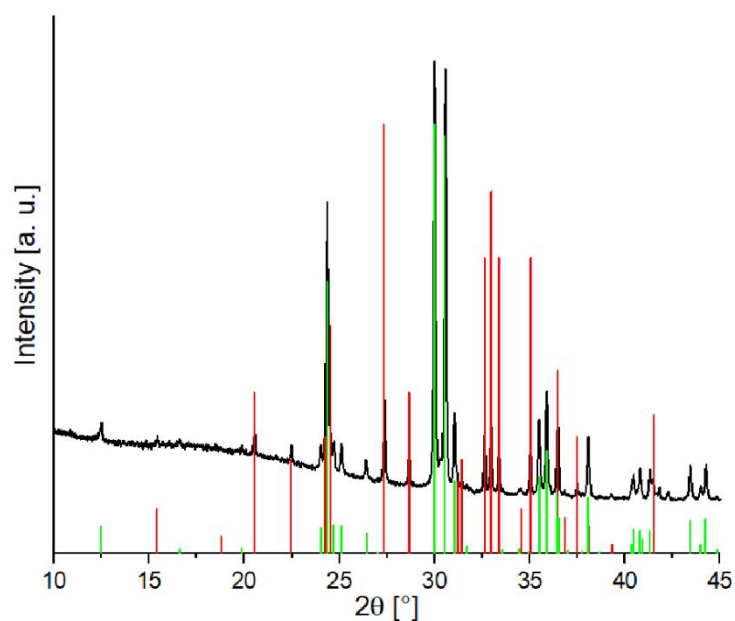


Figure S12. Powder diffraction pattern after the TG measurement of compound I (black) in comparison to $\text{Cu}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ (red) and CuNb_2O_6 (green).

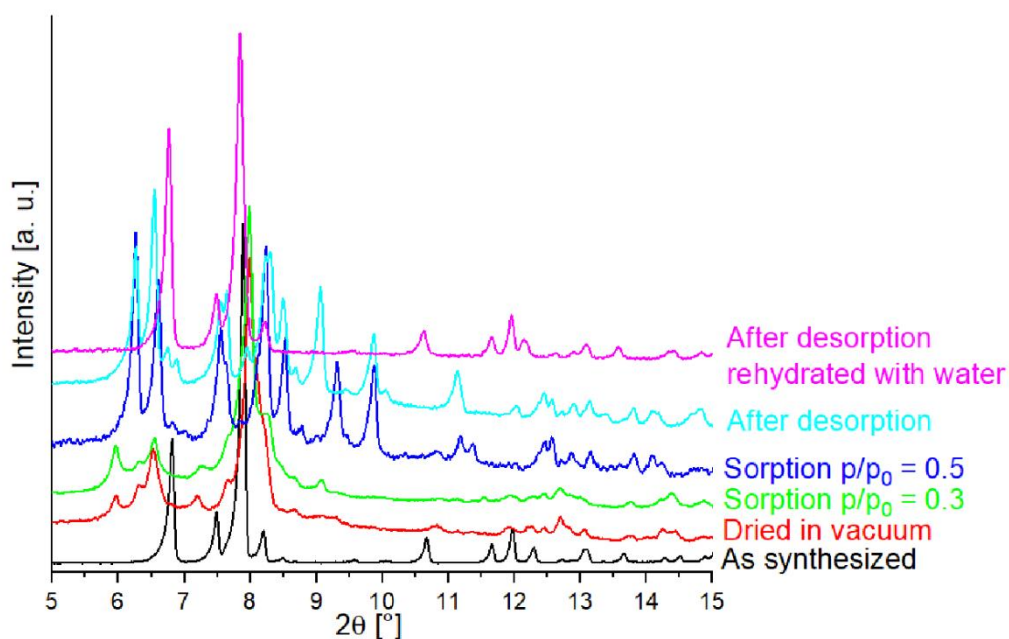


Figure S13. Powder diffraction patterns of the sample as synthesized (black), dried in vacuum (red), sorption measurement stopped at $p/p_0 = 0.3$ (green) and 0.5 (dark blue), after a complete sorption-desorption cycle (light blue) and rehydrated with water after the desorption (violet). An offset was used for better visualization.

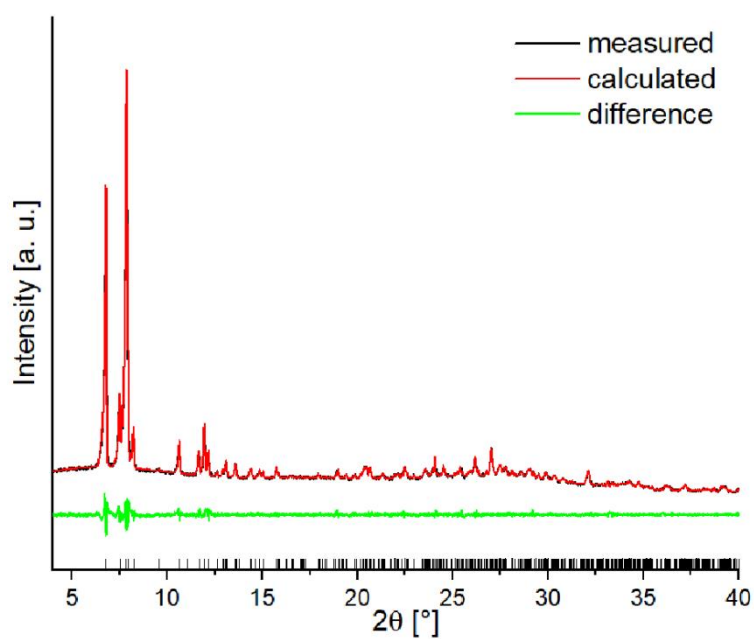


Figure S14. Pawley-Fit of compound I after a complete water sorption-desorption cycle rehydrated with a droplet of water.

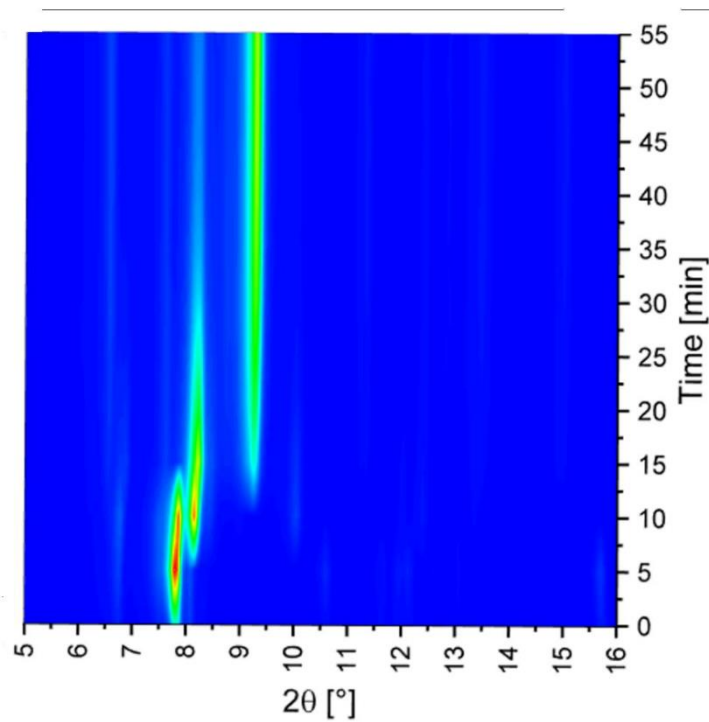


Figure S15. *In-situ* powder diffraction patterns of compound I during drying presented as a waterfall plot.

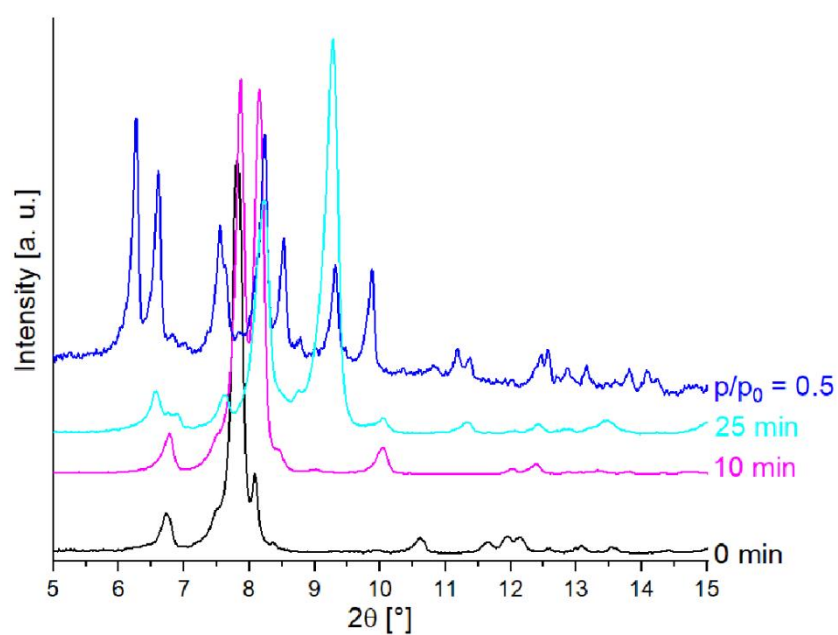


Figure S16. Selected diffraction patterns of the *in-situ* drying experiment in comparison to the pattern of the aborted sorption measurement at $p/p_0 = 0.5$. An offset was used for better visualization.

6.2.2 Zusatzinformationen zu den Verbindungen

$M[\text{Ni}(\text{cyclam})][\text{Ni}(\text{cyclam})\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ und Cs)



Abb. A1: Foto und ESEM-Bild der Verbindung mit Li.

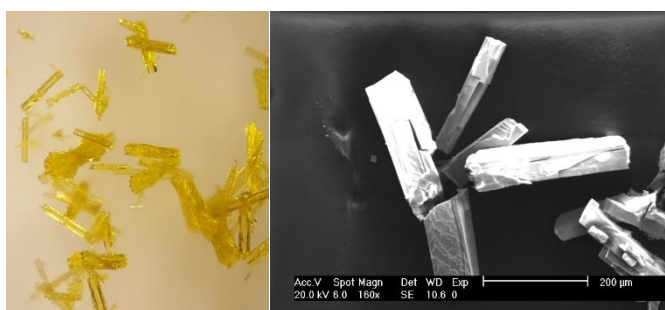


Abb. A2: Foto und ESEM-Bild der Verbindung mit Na.

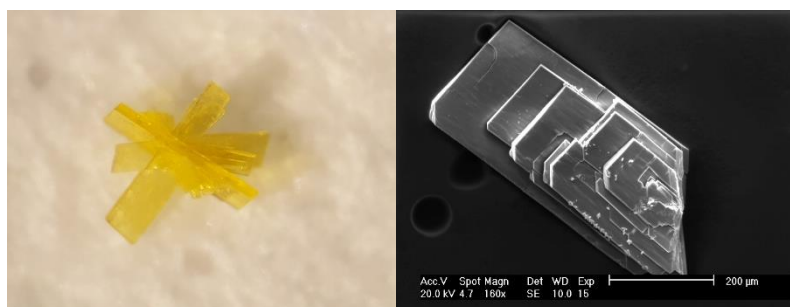


Abb. A3: Foto und ESEM-Bild der Verbindung mit K.

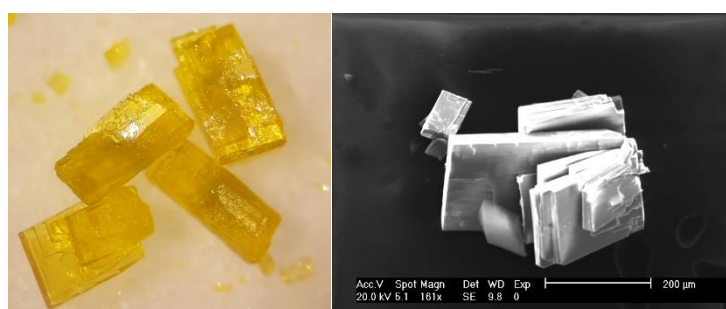


Abb. A4: Foto und ESEM-Bild der Verbindung mit Rb.

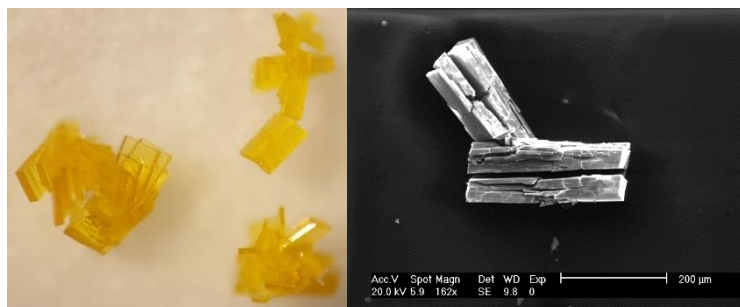


Abb. A5: Foto und ESEM-Bild der Verbindung mit Cs.

Tab. A1: Nb-O-Bindungslängen (in [Å]) in den Verbindungen $M[\text{Ni}(\text{cyclam})][\{\text{Ni}(\text{cyclam})\}\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (M = K, Rb und Cs).

K		Rb		Cs	
Nb-O_t		Nb-O_t		Nb-O_t	
Nb(1)-O(1)	1.760(5)	Nb(1)-O(1)	1.756(7)	Nb(1)-O(4)	1.762(4)
Nb(2)-O(2)	1.757(4)	Nb(2)-O(2)	1.756(7)	Nb(2)-O(2)	1.787(5)
Nb(3)-O(3)	1.768(5)	Nb(3)-O(3)	1.763(6)	Nb(3)-O(3)	1.760(5)
Nb(4)-O(4)	1.755(4)	Nb(4)-O(4)	1.752(7)		
Nb(5)-O(5)	1.776(5)	Nb(5)-O(5)	1.775(6)		
Nb(6)-O(6)	1.764(5)	Nb(6)-O(6)	1.753(7)		
Nb-μ₆-O		Nb-μ₆-O		Nb-μ₆-O	
Nb(1)-O(19)	2.343(4)	Nb(1)-O(19)	2.334(5)	Nb(1)-O(10)	2.3874(5)
Nb(2)-O(19)	2.394(3)	Nb(2)-O(19)	2.391(5)	Nb(2)-O(10)	2.3758(6)
Nb(3)-O(19)	2.421(4)	Nb(3)-O(19)	2.419(4)	Nb(3)-O(10)	2.3884(6)
Nb(4)-O(19)	2.398(3)	Nb(4)-O(19)	2.404(5)		
Nb(5)-O(19)	2.329(3)	Nb(5)-O(19)	2.331(4)		
Nb(6)-O(19)	2.427(4)	Nb(6)-O(19)	2.434(5)		
Nb-μ₂-O		Nb-μ₂-O		Nb-μ₂-O	
Nb(1)-O(7)	1.915(5)	Nb(1)-O(7)	1.919(6)	Nb(1)-O(1)	2.022(5)
Nb(1)-O(8)	1.896(4)	Nb(1)-O(8)	1.895(7)	Nb(1)-O(5)	1.969(5)
Nb(1)-O(9)	2.103(4)	Nb(1)-O(9)	2.115(6)	Nb(1)-O(8)	1.976(5)
Nb(1)-O(10)	2.124(4)	Nb(1)-O(10)	2.124(7)	Nb(1)-O(9)	2.042(4)
Nb(2)-O(8)	2.015(5)	Nb(2)-O(8)	2.011(7)	Nb(2)-O(5)	1.935(4)
Nb(2)-O(11)	1.936(5)	Nb(2)-O(11)	1.929(7)	Nb(2)-O(6)	2.046(5)
Nb(2)-O(15)	1.959(5)	Nb(2)-O(15)	1.959(7)	Nb(2)-O(7)	1.954(5)
Nb(2)-O(18)	2.121(4)	Nb(2)-O(18)	2.126(6)	Nb(2)-O(9)	2.057(4)
Nb(3)-O(7)	2.001(5)	Nb(3)-O(7)	1.993(7)	Nb(3)-O(1)	2.072(4)
Nb(3)-O(11)	1.992(4)	Nb(3)-O(11)	1.982(7)	Nb(3)-O(6)	2.053(4)
Nb(3)-O(12)	1.986(4)	Nb(3)-O(12)	1.974(7)	Nb(3)-O(7)	1.968(5)
Nb(3)-O(13)	1.984(5)	Nb(3)-O(13)	1.960(7)	Nb(3)-O(8)	1.931(4)
Nb(4)-O(10)	2.107(5)	Nb(4)-O(10)	2.106(7)		
Nb(4)-O(12)	1.971(5)	Nb(4)-O(12)	1.969(6)		
Nb(4)-O(14)	1.936(5)	Nb(4)-O(14)	1.923(7)		
Nb(4)-O(17)	2.013(5)	Nb(4)-O(17)	2.015(6)		
Nb(5)-O(9)	2.119(5)	Nb(5)-O(9)	2.104(7)		
Nb(5)-O(16)	1.907(5)	Nb(5)-O(16)	1.890(7)		
Nb(5)-O(17)	1.890(4)	Nb(5)-O(17)	1.879(7)		
Nb(5)-O(18)	2.140(4)	Nb(5)-O(18)	2.130(7)		
Nb(6)-O(13)	1.958(4)	Nb(6)-O(13)	1.960(6)		
Nb(6)-O(14)	1.968(4)	Nb(6)-O(14)	1.980(7)		
Nb(6)-O(15)	2.006(4)	Nb(6)-O(15)	1.997(7)		
Nb(6)-O(16)	2.025(5)	Nb(6)-O(16)	2.028(6)		

Tab. A2: Ergebnis der BVS-Analyse für die Verbindungen $M[Ni(cyclam)][\{[Ni(cyclam)]H_3Nb_6O_{19}\} \cdot x H_2O$ ($M = K, Rb$ und Cs).

Verbindung mit K				Verbindung mit Rb				Verbindung mit Cs	
Niob Atome				Niob Atome				Niob Atome	
Nb1	5.17	Nb4	5.08	Nb1	5.17	Nb4	5.13	Nb1	5.04
Nb2	5.07	Nb5	5.09	Nb2	5.10	Nb5	5.24	Nb2	5.00
Nb3	5.09	Nb6	5.13	Nb3	5.26	Nb6	5.17	Nb3	5.05
Mittelwert: 5.11				Mittelwert: 5.18				Mittelwert: 5.03	
Nickel Atome				Nickel Atome				Nickel Atome	
Ni1	1.54	Ni3	1.86	Ni1	1.54	Ni3	1.85	Ni1	1.58
Ni2	1.54			Ni2	1.54			Ni2	1.84
Mittelwert: 1.65				Mittelwert: 1.64				Mittelwert: 1.71	
Terminale O ²⁻ -Anionen				Terminale O ²⁻ -Anionen				Terminale O ²⁻ -Anionen	
O1	1.70	O5	1.61	O1	1.72	O5	1.62	O2	1.56
O3	1.66	O6	1.68	O3	1.68	O6	1.74	O3	1.70
Mittelwert: 1.66				Mittelwert: 1.69				Mittelwert: 1.63	
μ_2 -verbrückende O ²⁻ -Anionen				μ_2 -verbrückende O ²⁻ -Anionen				μ_2 -verbrückende O ²⁻ -Anionen	
O2	1.99	O12	1.68	O2	2.00	O12	1.72	O1	1.35
O4	2.00	O13	1.72	O4	2.02	O13	1.78	O4	1.97
O7	1.82	O14	1.83	O7	1.82	O14	1.84	O5	1.83
O8	1.84	O15	1.66	O8	1.86	O15	1.69	O6	1.34
O9	1.10	O16	1.78	O9	1.10	O16	1.83	O7	1.78
O10	1.08	O17	1.87	O10	1.08	O17	1.90	O8	1.83
O11	1.77	O18	1.03	O11	1.83	O18	1.04	O9	1.34
Mittelwert: 1.66				Mittelwert: 1.68				Mittelwert: 1.63	
μ_6 -verbrückendes O ²⁻ -Anion				μ_6 -verbrückendes O ²⁻ -Anion				μ_6 -verbrückendes O ²⁻ -Anion	
O19	1.37			O19	1.37			O10	1.36

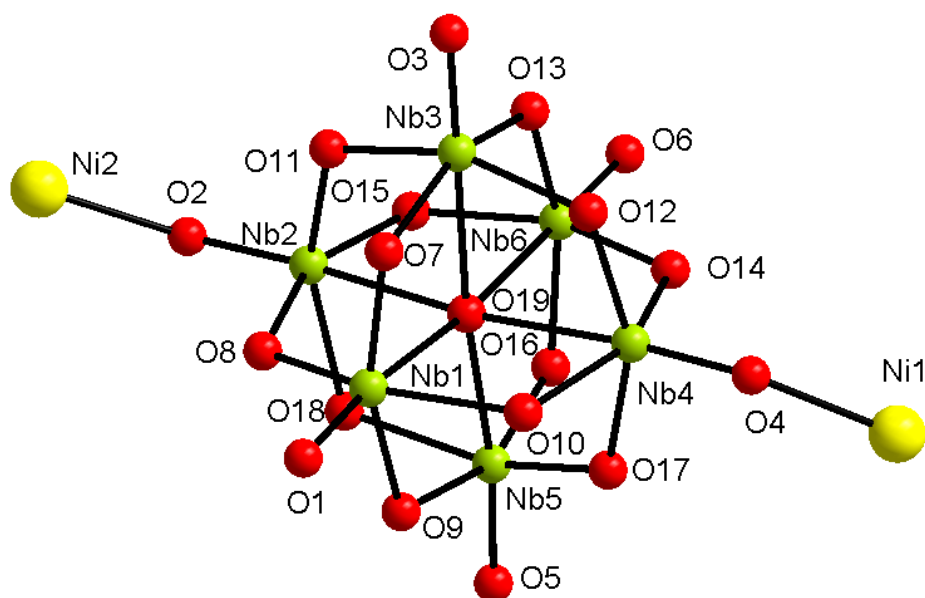


Abb. A6: $\{Nb_6O_{19}\}$ -Cluster mit Atom-Labels in der Verbindung mit K.

Tab. A3: Bindungslängen (in [Å]) und Winkel (in [°]) der [Ni(cyclam)]²⁺-Komplexe in den Verbindungen M[Ni(cyclam)][[Ni(cyclam)]H₃Nb₆O₁₉] · x H₂O (M = K, Rb und Cs).

Verbindung mit K					
Ni(1)-X		X-Ni(1)-X			
Ni(1)-N(1)	2.074(6)	N(1)-Ni(1)-N(1)*	180.0(5)	N(1)*-Ni(1)-O(4)*	89.1(2)
Ni(1)-N(2)	2.070(6)	N(1)-Ni(1)-N(2)	85.5(2)	N(2)-Ni(1)-N(2)*	180.0
Ni(1)-O(4)	2.153(4)	N(1)-Ni(1)-N(2)*	94.5(2)	N(2)-Ni(1)-O(4)	89.32(19)
		N(1)-Ni(1)-O(4)	89.1(2)	N(2)-Ni(1)-O(4)*	90.68(19)
		N(1)-Ni(1)-O(4)*	90.9(2)	N(2)*-Ni(1)-O(4)	90.68(19)
		N(1)*-Ni(1)-N(2)	94.5(2)	N(2)*-Ni(1)-O(4)*	89.32(19)
		N(1)*-Ni(1)-N(2)*	85.5(2)	O(4)-Ni(1)-O(4)*	180.00(11)
		N(1)*-Ni(1)-O(4)	90.9(2)		
Ni(2)-X		X-Ni(2)-X			
Ni(2)-N(11)	2.068(6)	N(11)-Ni(2)-N(11)*	180.0	N(11)*-Ni(2)-O(2)*	91.0(2)
Ni(2)-N(12)	2.075(6)	N(11)-Ni(2)-N(12)	85.5(2)	N(12)-Ni(2)-N(12)*	180.0
Ni(2)-O(2)	2.152(4)	N(11)-Ni(2)-N(12)*	94.5(2)	N(12)-Ni(2)-O(2)	89.9(2)
		N(11)-Ni(2)-O(2)	91.0(2)	N(12)-Ni(2)-O(2)*	90.1(2)
		N(11)-Ni(2)-O(2)*	89.0(2)	N(12)*-Ni(2)-O(2)	90.1(2)
		N(11)*-Ni(2)-N(12)	94.5(2)	N(12)*-Ni(2)-O(2)*	89.9(2)
		N(11)*-Ni(2)-N(12)*	85.5(2)	O(2)-Ni(2)-O(2)*	180.0
		N(11)*-Ni(2)-O(2)	89.0(2)		
Ni(3)-X		X-Ni(3)-X			
Ni(3)-N(21)	1.932(7)	N(21)-Ni(3)-N(22)	86.2(3)	N(22)-Ni(3)-N(24)	179.5(3)
Ni(3)-N(22)	1.930(7)	N(21)-Ni(3)-N(23)	180.0(3)	N(23)-Ni(3)-N(24)	86.4(3)
Ni(3)-N(23)	1.932(7)	N(21)-Ni(3)-N(24)	93.6(3)		
Ni(3)-N(24)	1.930(6)	N(22)-Ni(3)-N(23)	93.8(3)		
Verbindung mit Rb					
Ni(1)-X		X-Ni(1)-X			
Ni(1)-N(1)	2.084(8)	N(1)-Ni(1)-N(1)*	180.0	N(1)*-Ni(1)-O(4)*	88.9(3)
Ni(1)-N(2)	2.076(8)	N(1)-Ni(1)-N(2)	85.0(3)	N(2)-Ni(1)-N(2)*	180.0
Ni(1)-O(4)	2.146(7)	N(1)-Ni(1)-N(2)*	95.0(3)	N(2)-Ni(1)-O(4)	89.5(3)
		N(1)-Ni(1)-O(4)	88.9(3)	N(2)-Ni(1)-O(4)*	90.5(3)
		N(1)-Ni(1)-O(4)*	91.1(3)	N(2)*-Ni(1)-O(4)	90.5(3)
		N(1)*-Ni(1)-N(2)	95.0(3)	N(2)*-Ni(1)-O(4)*	89.5(3)
		N(1)*-Ni(1)-N(2)*	85.0(3)	O(4)-Ni(1)-O(4)*	180.0
		N(1)*-Ni(1)-O(4)	91.1(3)		
Ni(2)-X		X-Ni(2)-X			
Ni(2)-N(11)	2.080(8)	N(11)-Ni(2)-N(11)*	180.0	N(11)*-Ni(2)-O(2)*	91.0(3)
Ni(2)-N(12)	2.068(8)	N(11)-Ni(2)-N(12)	85.0(3)	N(12)-Ni(2)-N(12)*	180.0
Ni(2)-O(2)	2.147(6)	N(11)-Ni(2)-N(12)*	95.0(3)	N(12)-Ni(2)-O(2)	90.0(3)
		N(11)-Ni(2)-O(2)	91.0(3)	N(12)-Ni(2)-O(2)*	90.0(3)
		N(11)-Ni(2)-O(2)*	89.0(3)	N(12)*-Ni(2)-O(2)	90.0(3)
		N(11)*-Ni(2)-N(12)	95.0(3)	N(12)*-Ni(2)-O(2)*	90.0(3)
		N(11)*-Ni(2)-N(12)*	85.0(3)	O(2)-Ni(2)-O(2)*	180.0
		N(11)*-Ni(2)-O(2)	89.0(3)		
Ni(3)-X		X-Ni(3)-X			
Ni(3)-N(21)	1.934(10)	N(21)-Ni(3)-N(22)	85.8(4)	N(22)-Ni(3)-N(24)	179.7(4)
Ni(3)-N(22)	1.927(9)	N(21)-Ni(3)-N(23)	179.8(3)	N(23)-Ni(3)-N(24)	86.3(4)
Ni(3)-N(23)	1.922(9)	N(21)-Ni(3)-N(24)	93.9(4)		
Ni(3)-N(24)	1.930(9)	N(22)-Ni(3)-N(23)	94.0(4)		
Verbindung mit Cs					
Ni(1)-X		X-Ni(1)-X			
Ni(1)-N(1)	2.054(6)	N(1)-Ni(1)-N(1)*	180.0(3)	N(1)*-Ni(1)-O(4)*	90.9(2)
Ni(1)-N(2)	2.070(6)	N(1)-Ni(1)-N(2)	85.9(2)	N(2)-Ni(1)-N(2)*	180.0
Ni(1)-O(4)	2.143(5)	N(1)-Ni(1)-N(2)*	94.1(2)	N(2)-Ni(1)-O(4)	90.6(2)
		N(1)-Ni(1)-O(4)	90.9(2)	N(2)-Ni(1)-O(4)*	89.4(2)
		N(1)-Ni(1)-O(4)*	89.1(2)	N(2)*-Ni(1)-O(4)	89.4(2)
		N(1)*-Ni(1)-N(2)	94.1(2)	N(2)*-Ni(1)-O(4)*	90.6(2)

		N(1)*-Ni(1)-N(2)*	94.1(2)	O(4)-Ni(1)-O(4)*	180.00(12)
		N(1)*-Ni(1)-O(4)	89.1(2)		
Ni(2)-X		X-Ni(2)-X			
Ni(2)-N(11)	1.933(6)	N(11)-Ni(2)-N(11)*	180.0(3)	N(11)*-Ni(2)-N(12)	93.6(3)
Ni(2)-N(12)	1.934(6)	N(11)-Ni(2)-N(12)	86.4(3)	N(11)*-Ni(2)-N(12)*	86.4(3)
		N(11)-Ni(2)-N(12)*	93.6(3)	N(12)-Ni(2)-N(12)*	180.0

Tab. A4: O-O-Abstände (in [Å]) im Wassercluster der Verbindung $K[Ni(cyclam)][[Ni(cyclam)]H_3Nb_6O_{19}] \cdot 19 H_2O$.

Atom(1)-Atom(2)	Distance [Å]	Atom(1)-Atom(2)	Distance [Å]
O(31)-O(34)	2.844	O(38)-O(47)	2.801
O(31)-O(36)	2.815	O(38)-O(49)	2.749
O(32)-O(48)	2.876	O(39)-O(41)	2.755
O(33)-O(43)	2.743	O(39)-O(42)	2.767
O(35)-O(38)	2.749	O(39)*-O(46)	2.799
O(35)-O(41)	2.791	O(40)-O(44)	2.849
O(35)-O(43)	2.845	O(40)-O(49)	2.841
O(36)-O(40)	2.837	O(42)-O(46)	2.818
O(37)-O(49)	2.691	O(43)-O(44)	2.866
O(37)*-O(46)	2.700	O(45)-O(46)	2.740
O(38)-O(42)	2.877	O(45)-O(47)	2.786

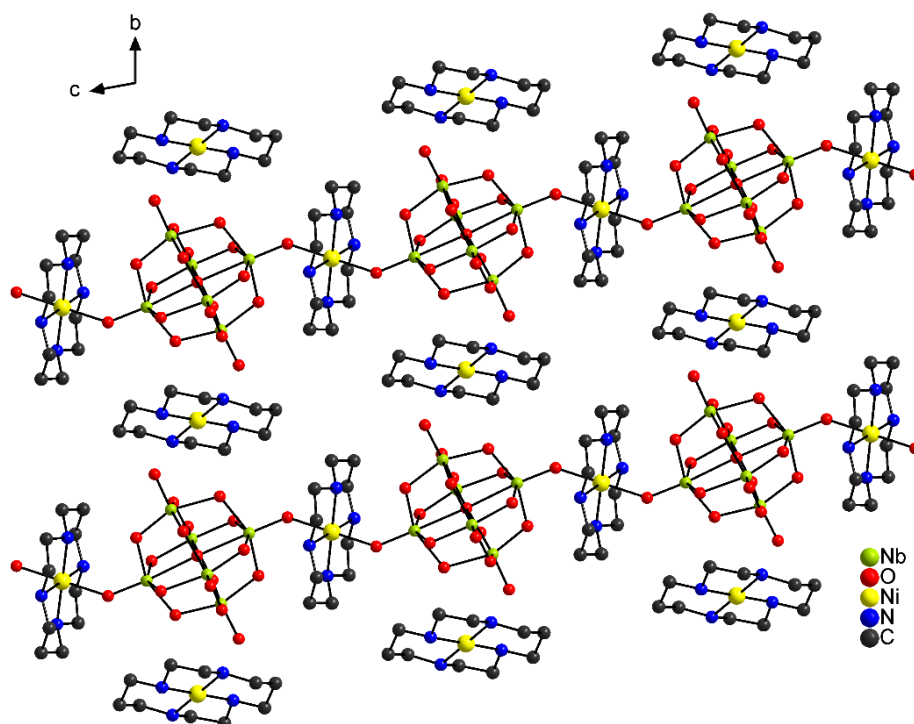


Abb. A7: Schicht aus Ketten bestehend aus Clustern und Komplexen und nicht gebundener Komplexe in den Verbindungen $M[Ni(cyclam)][[Ni(cyclam)]H_3Nb_6O_{19}] \cdot x H_2O$ ($M = Li, Na, K, Rb$ und Cs).

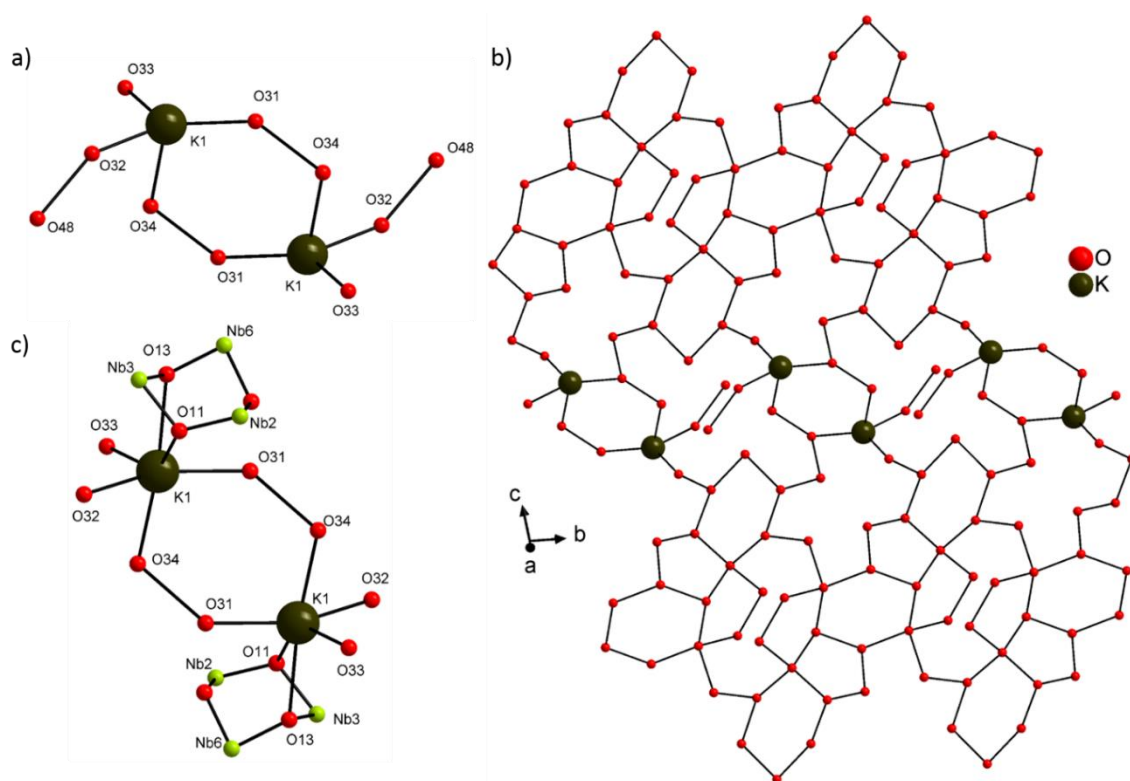


Abb. A8: a) Koordinationsumgebung des K^+ -Kations im Wassercluster, b) schichtartiger Aufbau des Wasserclusters mit K^+ -Kationen integriert, c) Koordinationsumgebung des K^+ -Kations mit Bindung zu Wassermolekülen und Cluster-Ionen in der Verbindung $K[Ni(cyclam)][[Ni(cyclam)]H_3Nb_6O_{19}] \cdot 19 H_2O$.

Tab. A5: K-O Abstände (in [Å]) des K^+ -Kations in der Verbindung $K[Ni(cyclam)][[Ni(cyclam)]H_3Nb_6O_{19}] \cdot 19 H_2O$.

K(1)-O(X)	Abstand [Å]
K(1)-O(11)	2.999(6)
K(1)-O(13)	3.014(5)
K(1)-O(31)	2.867(8)
K(1)-O(32)	2.723(10)
K(1)-O(33)	2.725(8)
K(1)-O(34)	2.951(11)

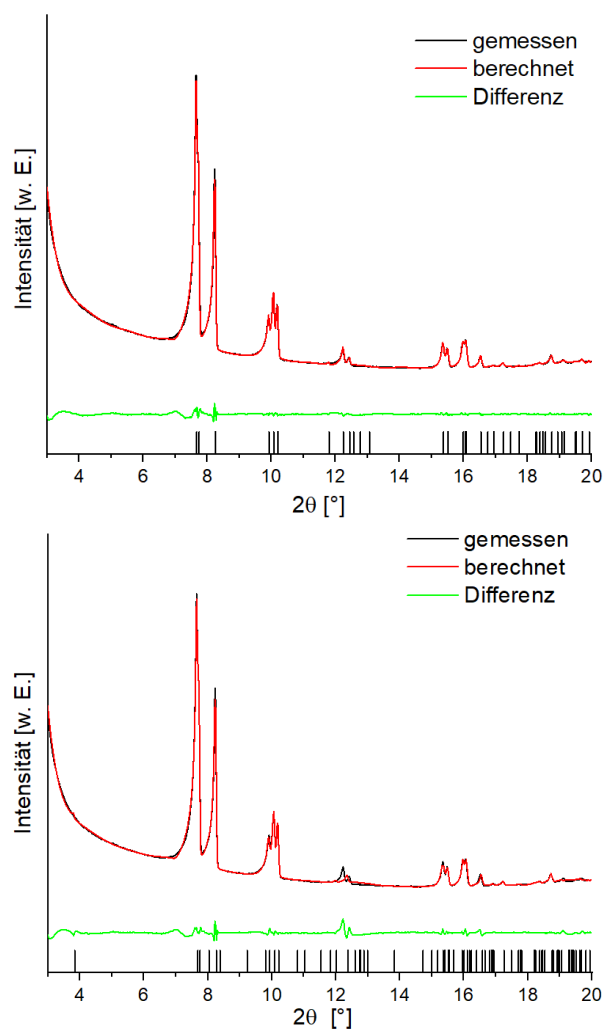
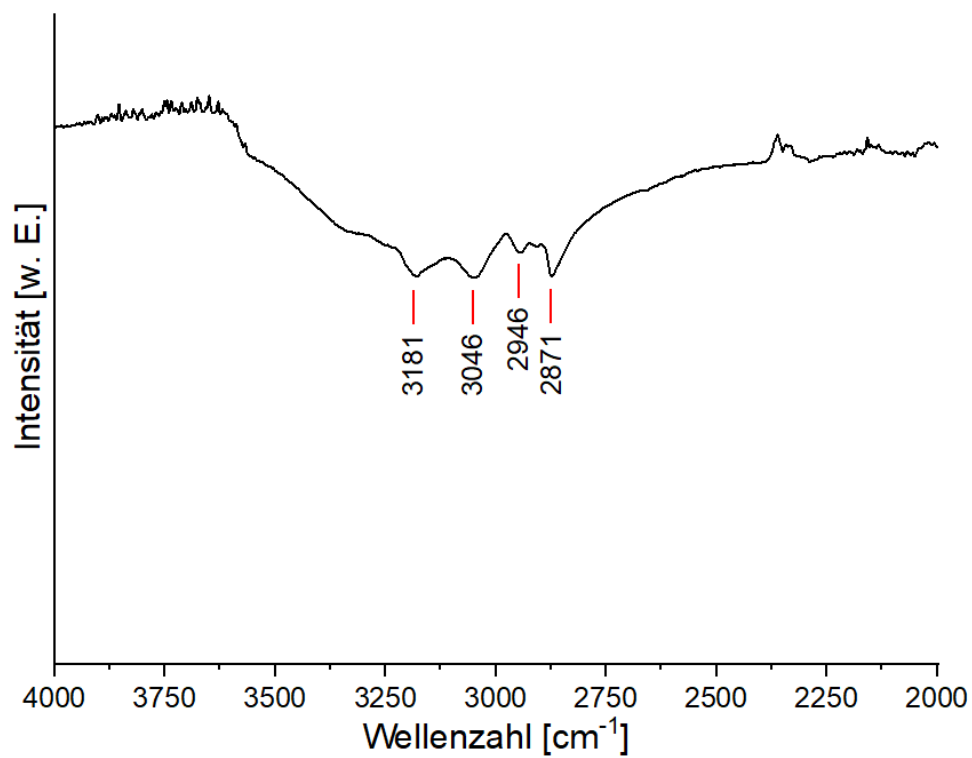


Abb. A9: Pawley-Fit der Rb-Verbindung links ohne Überstruktur, rechts mit Überstruktur.

Tab. A6: Zuordnung der IR-Banden für die Verbindungen $M[\text{Ni}(\text{cyclam})][\{\text{Ni}(\text{cyclam})\}\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ und Cs) (Streck. = Streckschwingungen; Def. = Deformationsschwingungen; Wellenzahlen in $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben).

Verbindung mit Li	Verbindung mit Na	Verbindung mit K	Verbindung mit Rb	Verbindung mit Cs	Zuordnung
3181	3175	3177	3163	3159	O-H Streck. (H ₂ O)
3046	3038	3028	3036		Komplex Schw.
2946	2948	2943	2945	2945	N-H Streck.
				2911	Komplex Schw.
2871	2869	2862	2864	2849	C-H Streck.
1662	1645	1641	1609	1640	O-H Streck. (H ₂ O)
1435	1434	1451	1433	1430	C-H Streck.
1298	1297	1293	1296	1290	C-C / C-N Streck.
1106	1105	1123	1106	1104	C-N Streck.
1049	1050	1060	1049	1041	C-N Streck. C-H Def.
1012	1011	1011	1012	1008	N-H Def.
976	974	971	954	970	N-H Def.

852	854	855	848	866	Nb=O _t Streck.
		736		723	Nb-O-Nb Streck.
		703		673	Nb-O-Nb Streck.
646	641	634	621		Cluster Schw.
539	532	542		541	Nb-O-Nb Streck.
513	514	495	513	513	Nb-O-Nb Streck.
379	385	382	385	392	Ni-N Streck.
362	364	363	361		Ni-N Streck.
294	295	296	295	299	Nb-O-Nb Def.
235	233	234			Nb-O-Nb Def.
154	159	146		158	Komplex Schw.
120	113	107	116	109	Nb-O-Nb Def.



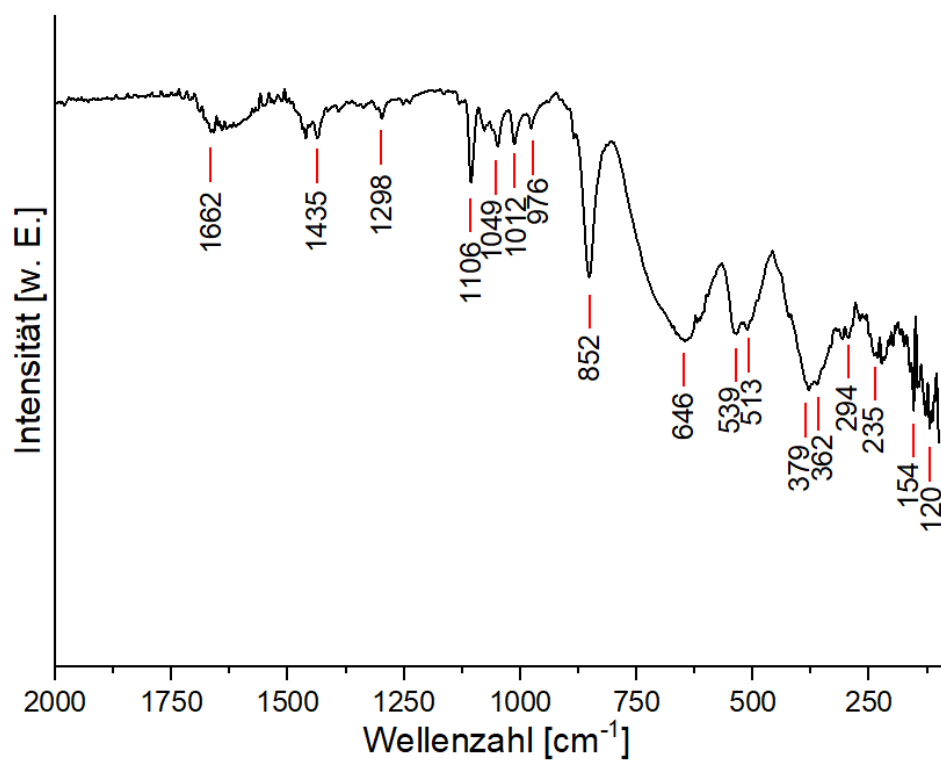
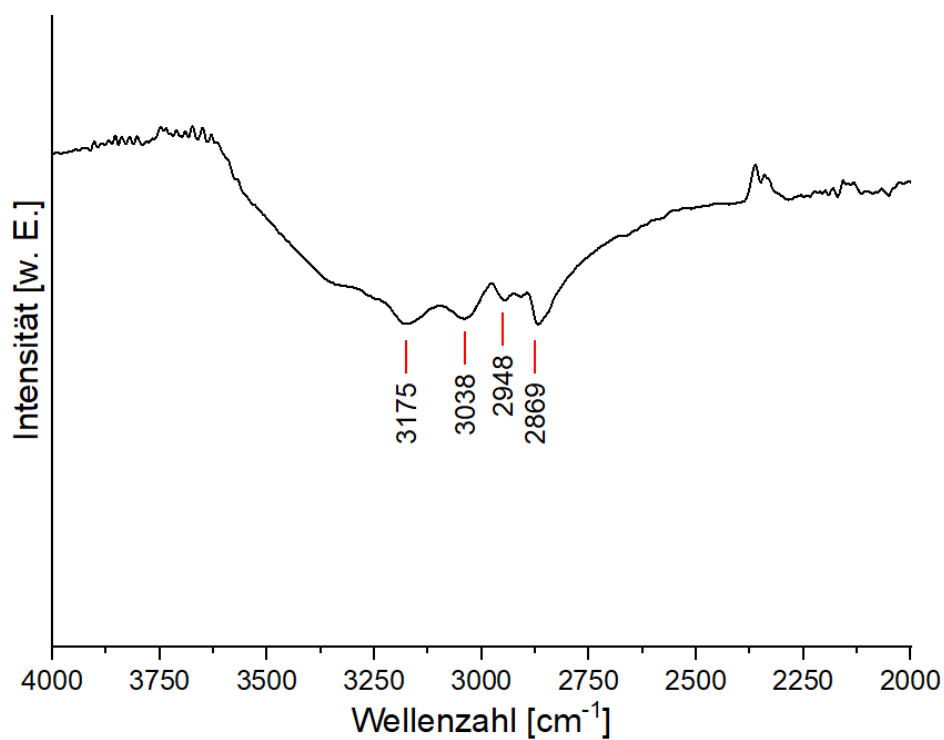


Abb. A10: IR-Spektrum der Li-Verbindung.



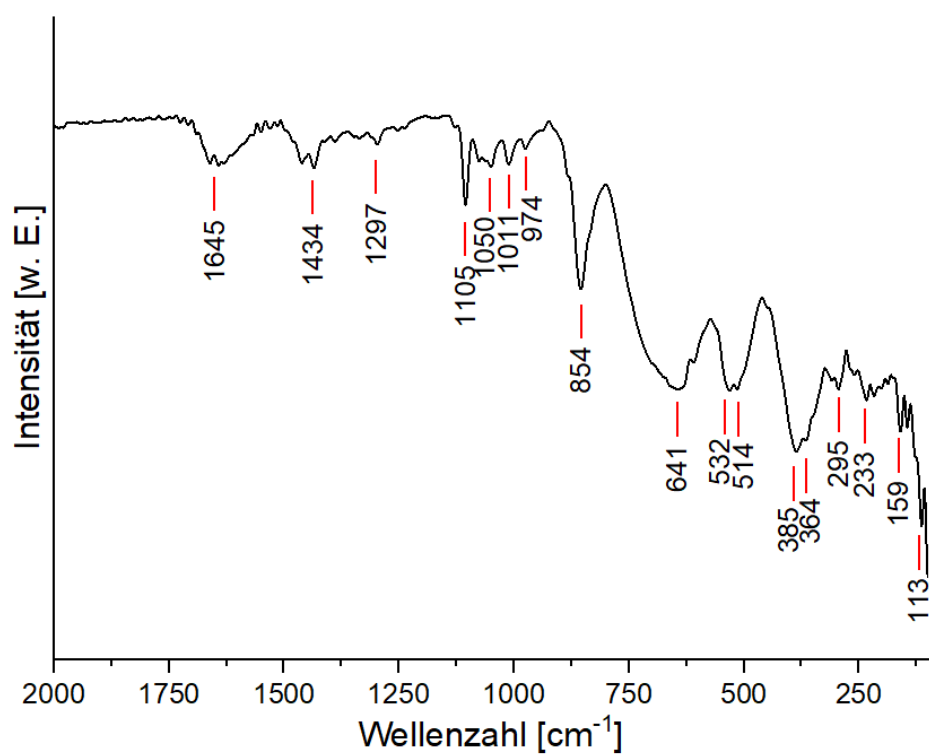
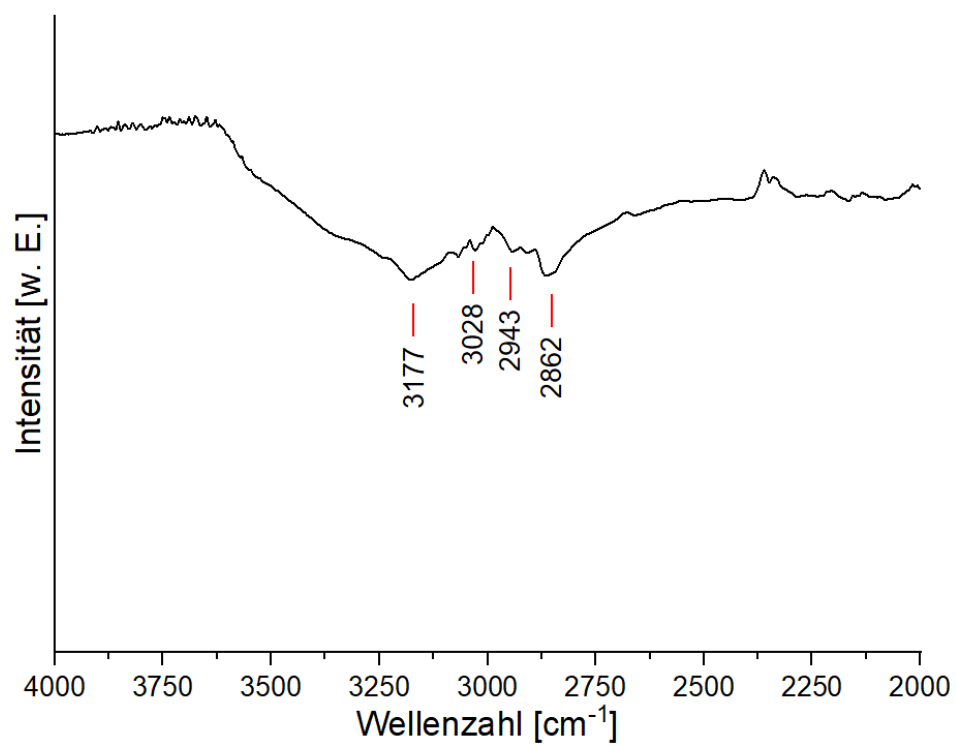


Abb. A11: IR-Spektrum der Na-Verbindung.



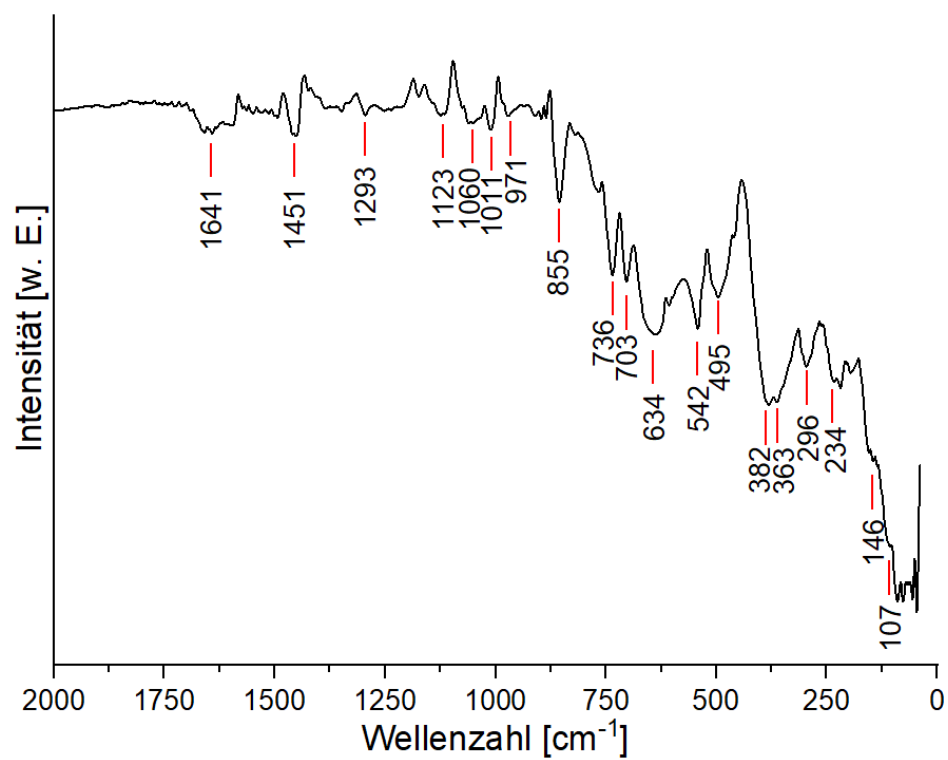
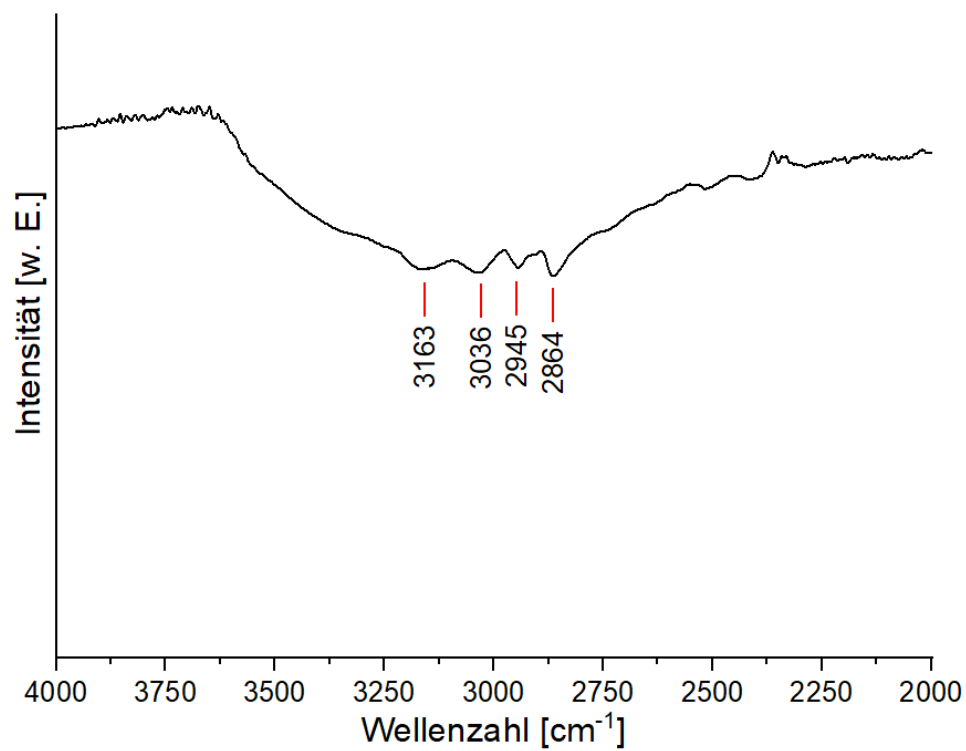


Abb. A12: IR-Spektrum der K-Verbindung.



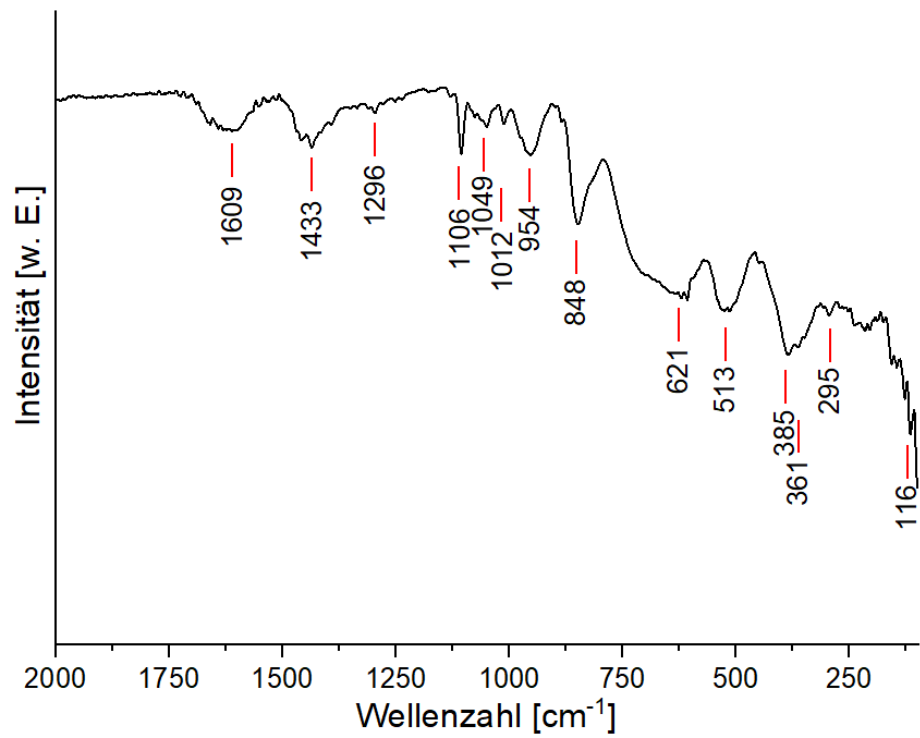
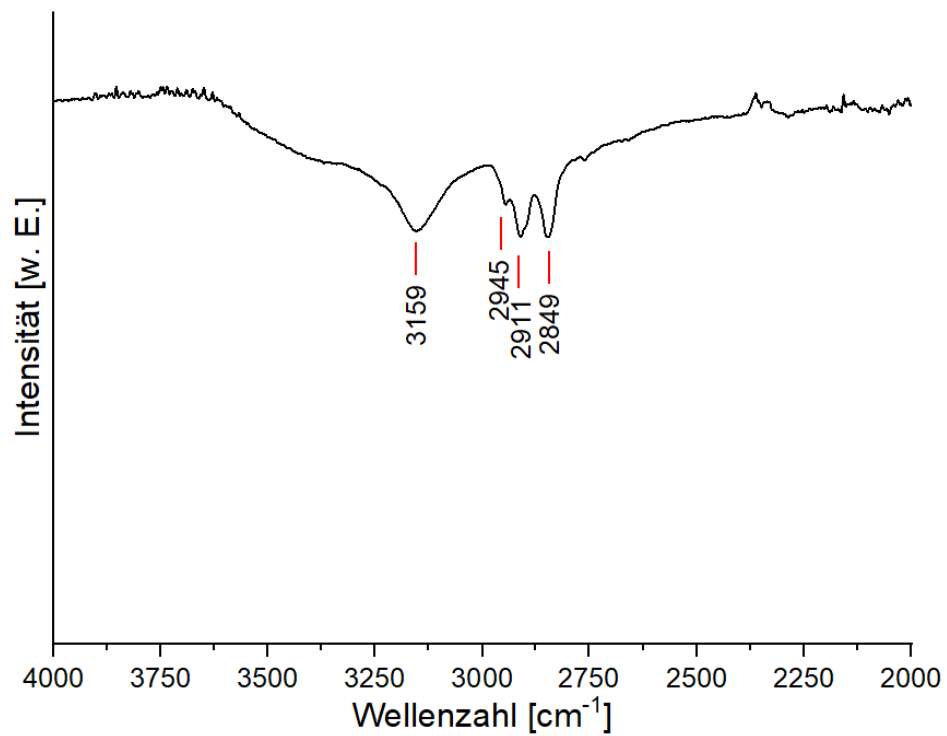


Abb. A13: IR-Spektrum der Rb-Verbindung.



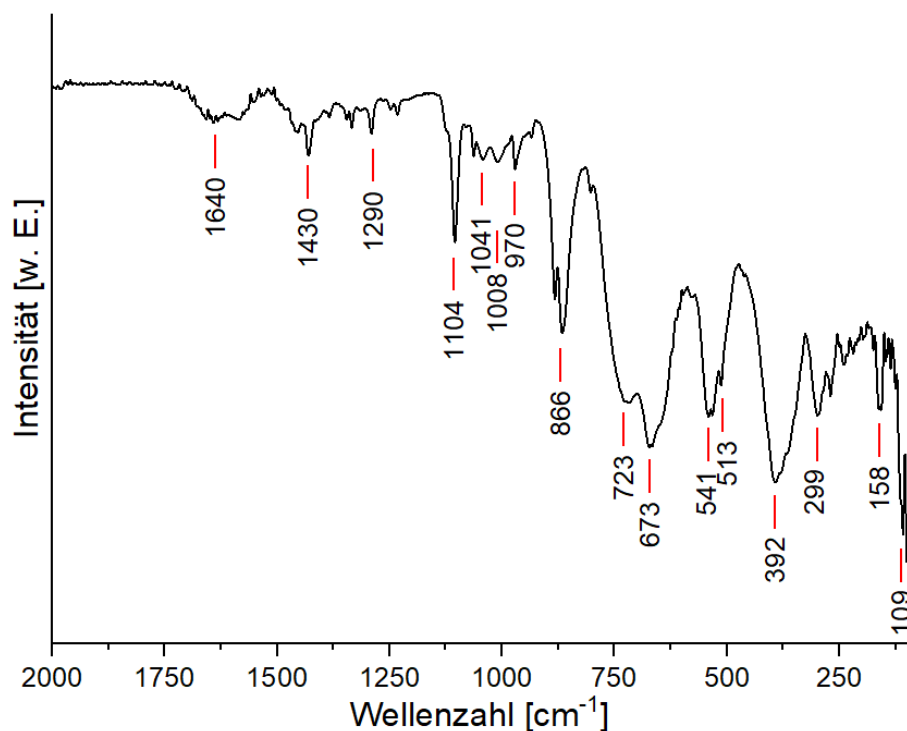


Abb. A14: IR-Spektrum der Cs-Verbindung.

Tab. A7: Zuordnung der Raman-Banden für die Verbindungen $M[\text{Ni}(\text{cyclam})]\{\text{Ni}(\text{cyclam})\}\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ und Cs) (Streck. = Streckschwingungen; Def. = Deformationsschwingungen; Wellenzahlen in $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben).

Verbindung mit Li	Verbindung mit Na	Verbindung mit K	Verbindung mit Rb	Verbindung mit Cs	Zuordnung
2916	2916	2918	2914	2915	asym. CH_2 Streck.
2858	2856	2856	2862	2852	sym. CH_2 Streck.
1464	1466	1468	1464	1462	CH_2 Def.
	1431	1439	1432	1435	CH_2 Def.
	1306	1319	1309	1301	Komplex Schw.
1255	1255	1258	1259	1254	C-N Streck.
	1221		1223	1223	Komplex Schw.
1107	1111	1099	1115		N- CH_2 / C-C Streck. / C-N Streck.
910	912	912	906	912	Komplex Schw.
883	883	883	879	881	CH_2 -N- CH_2 Def. / C-C Schw. / N-H Schw.
548	555	573	553	552	sym. Nb-O-Nb Streck.
357	358	353	357	355	Ni-N
	295	295	295	299	Cluster Schw.
287	276	278	280		Nb-O-Nb Def.
210	208	205	204	208	Nb-O-Nb Def.
	110	110	110		Nb-O-Nb Def.
93	93	95	94	93	Cluster Schw.

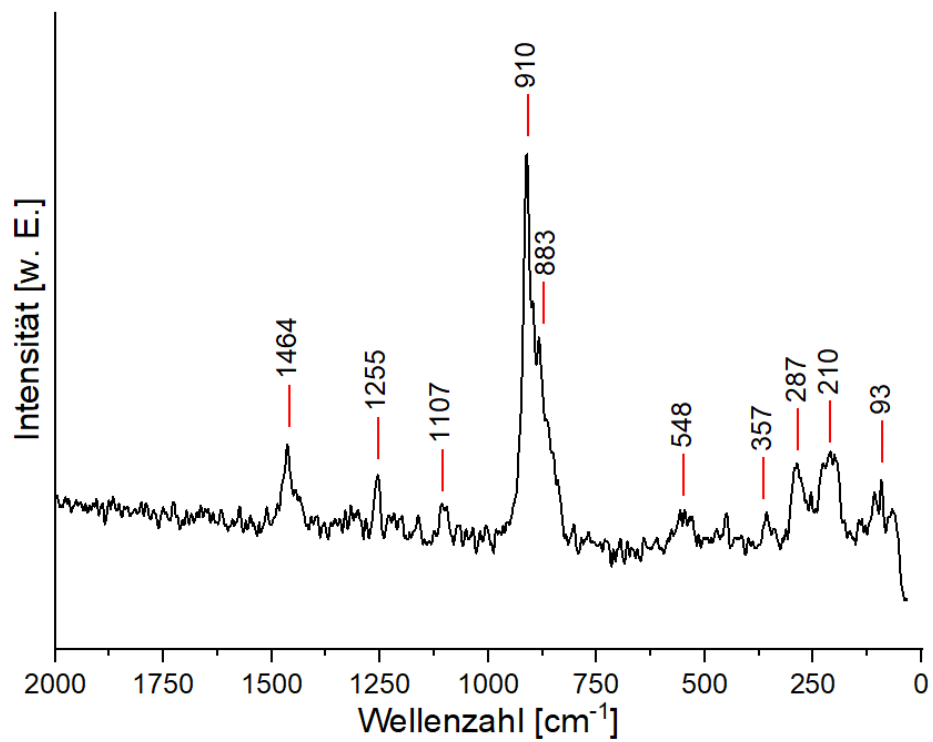
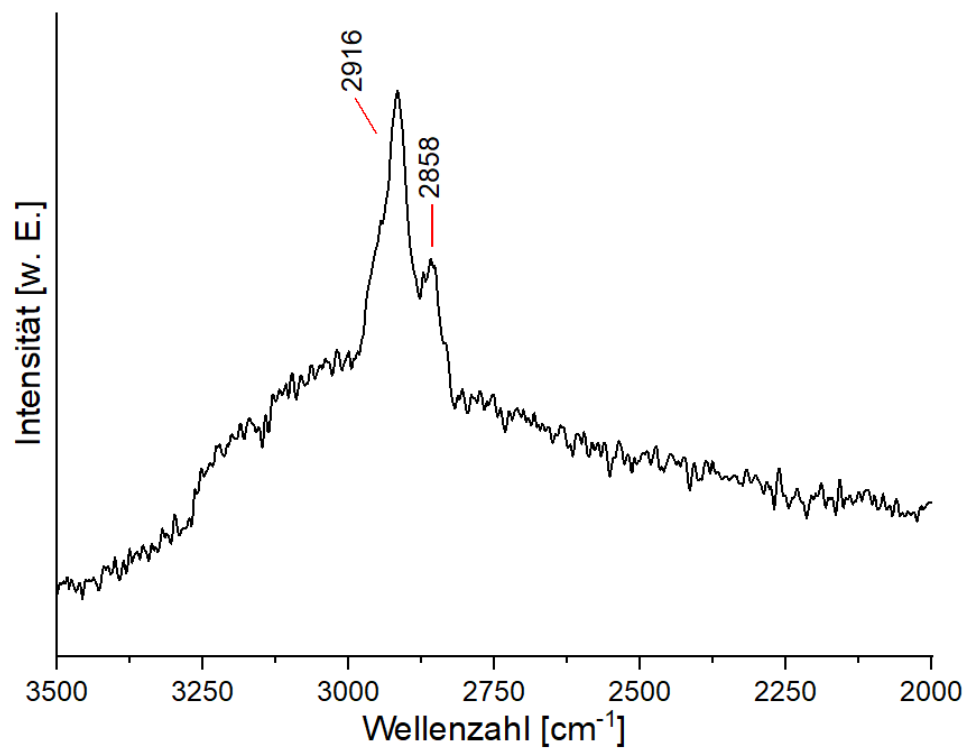


Abb. A15: Raman-Spektrum der Li-Verbindung.

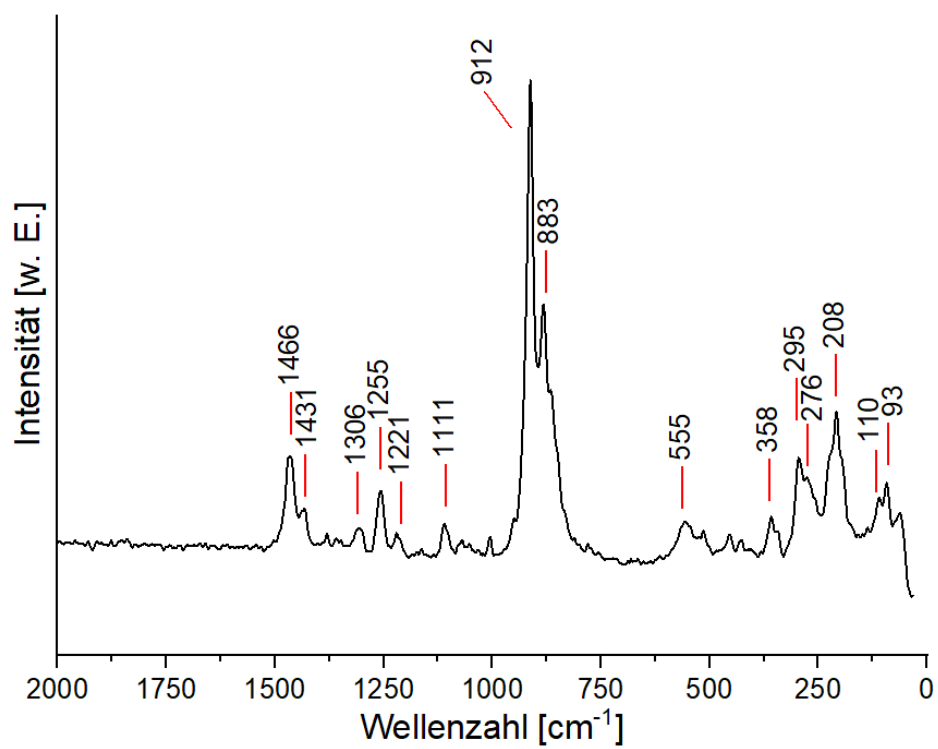
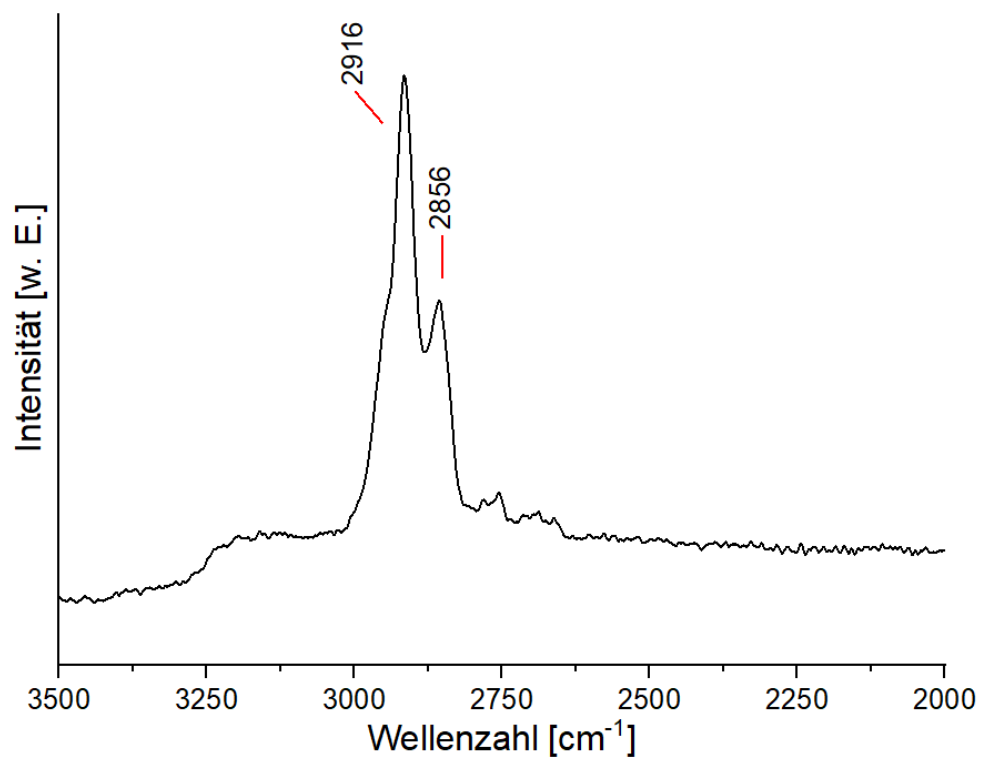


Abb. A16: Raman-Spektrum der Na-Verbindung.

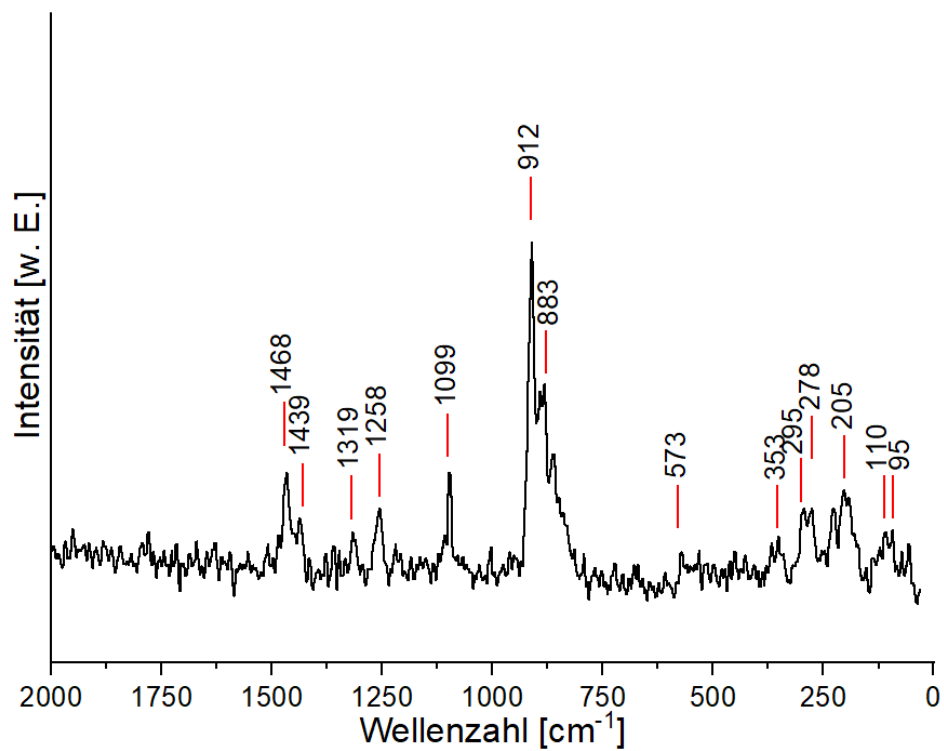
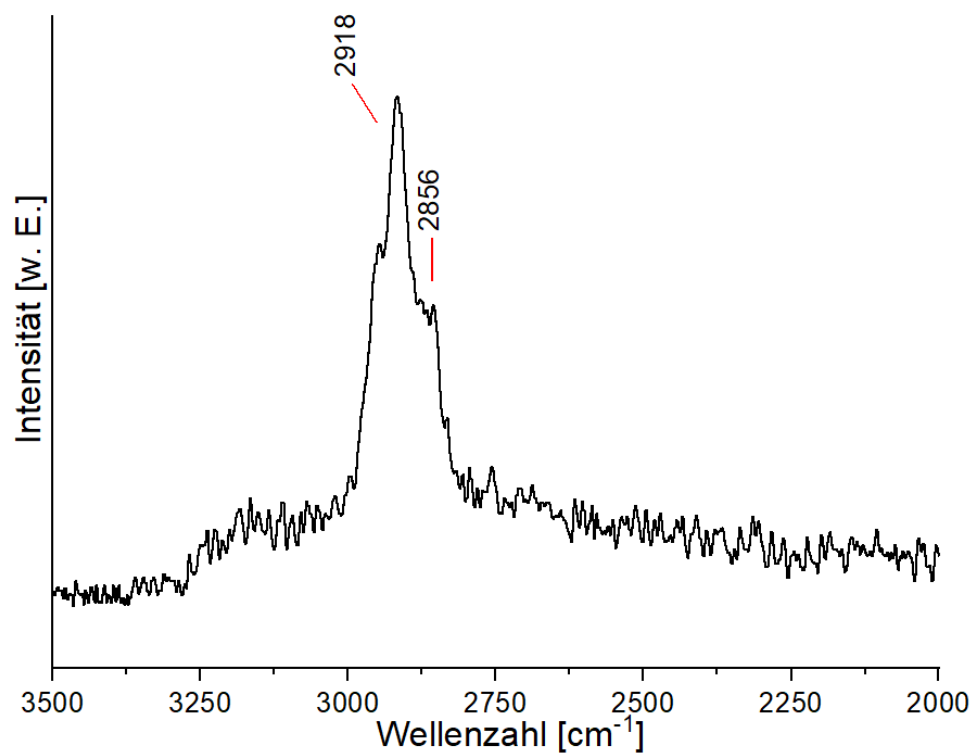


Abb. A17: Raman-Spektrum der K-Verbindung.

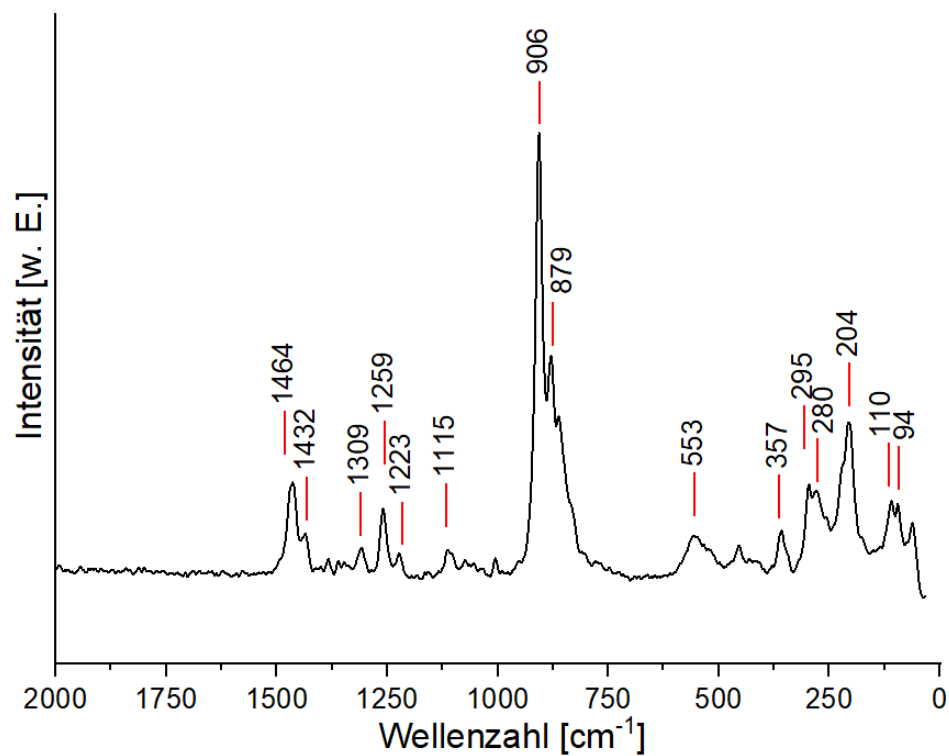
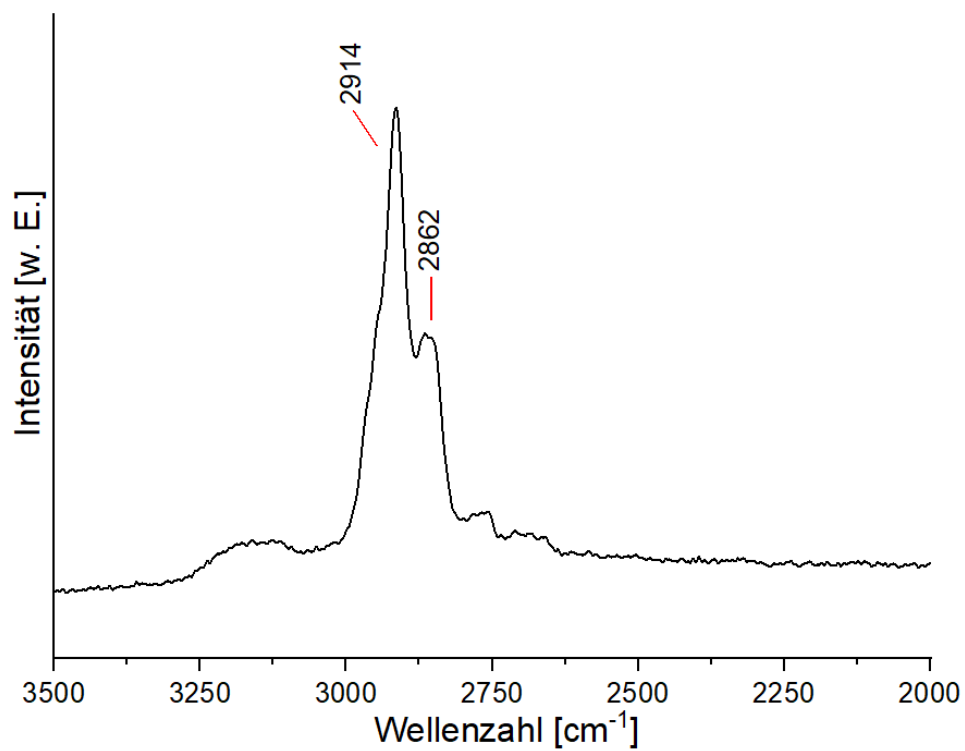


Abb. A18: Raman-Spektrum der Rb-Verbindung.

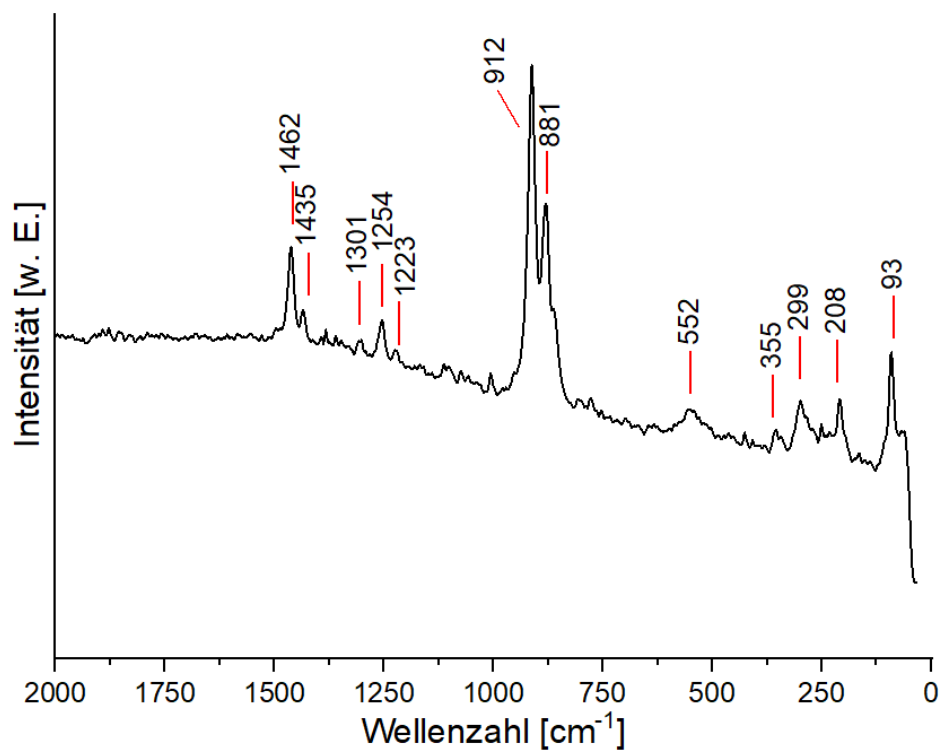
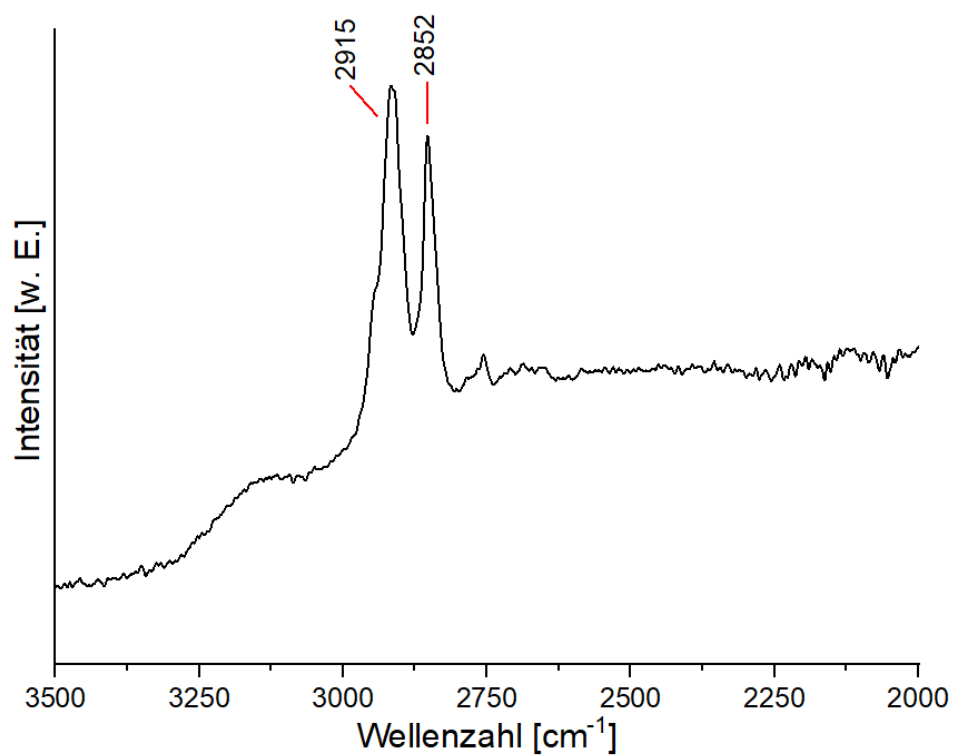


Abb. A19: Raman-Spektrum der Cs-Verbindung.

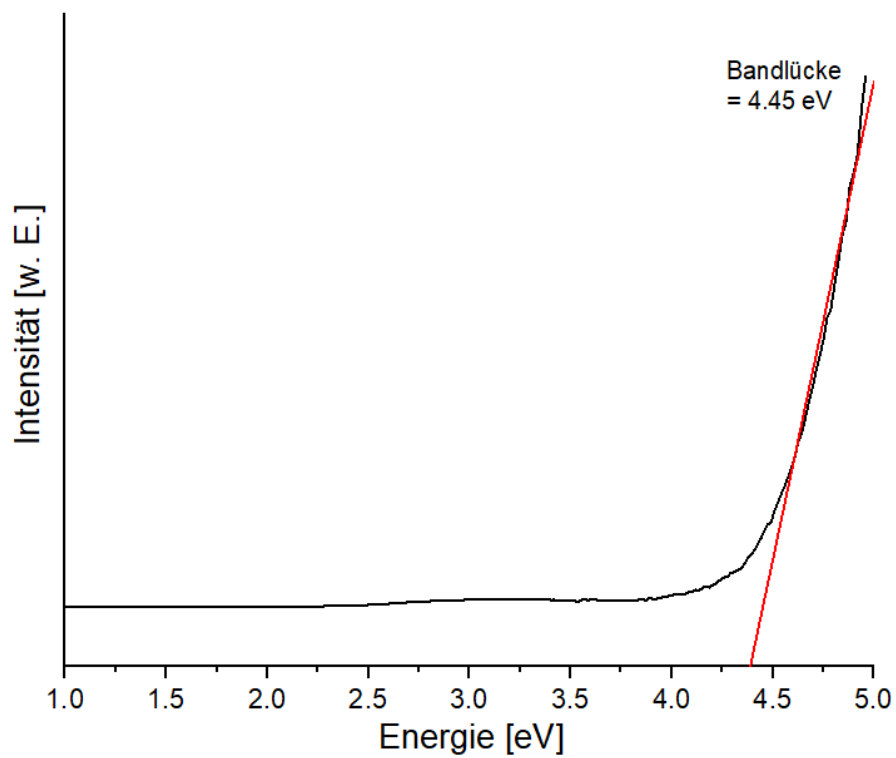
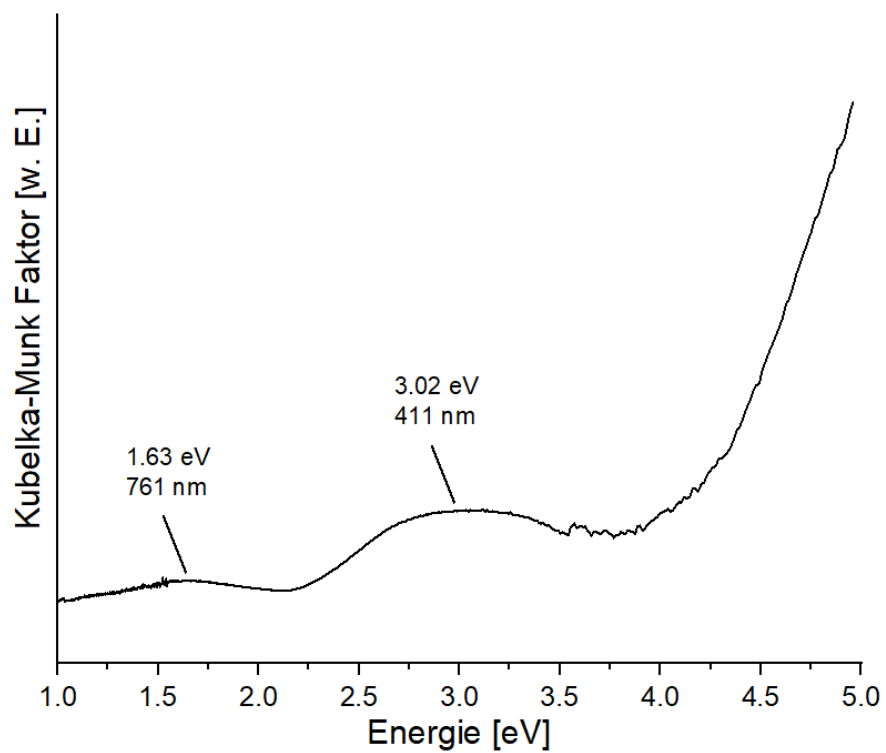


Abb. A20: Kubelka-Munk- und Tauc-Auftragung der UV-Vis Daten der Li-Verbindung.

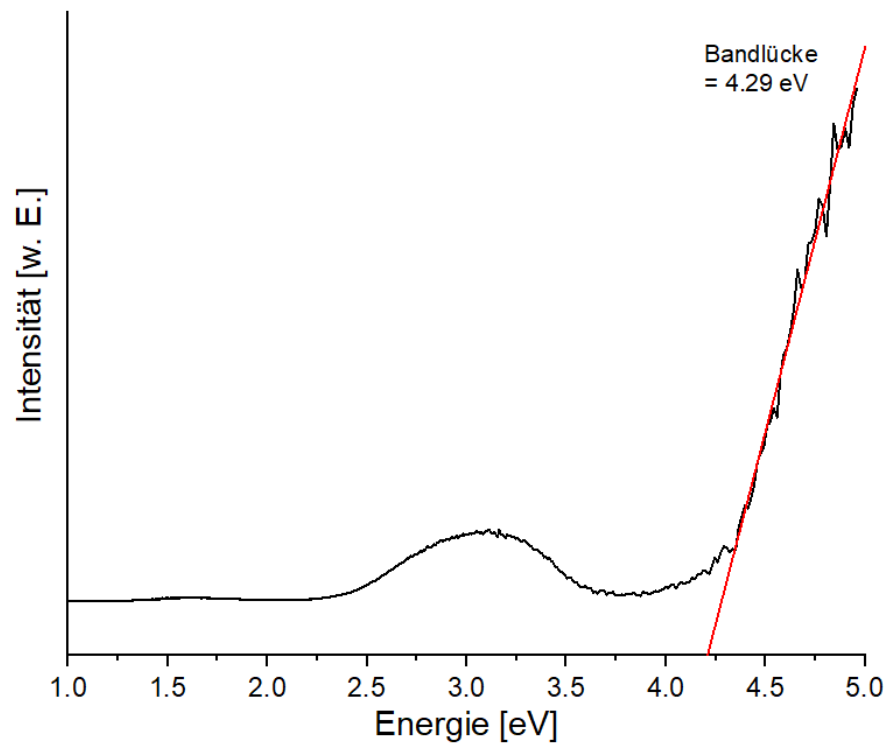
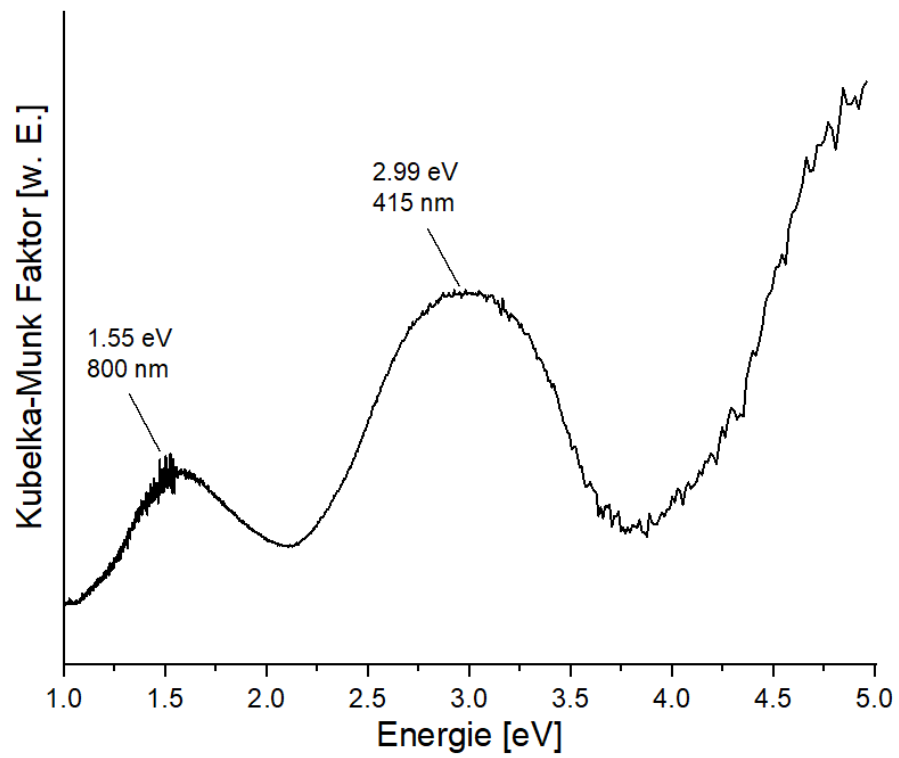


Abb. A21: Kubelka-Munk- und Tauc-Auftragung der UV-Vis Daten der Na-Verbindung.

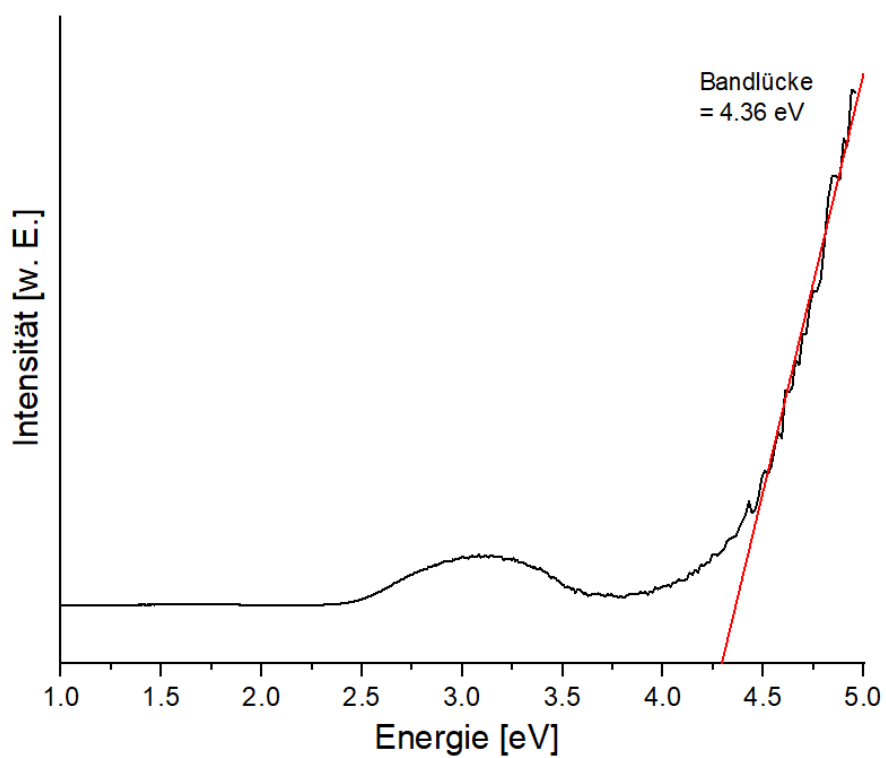
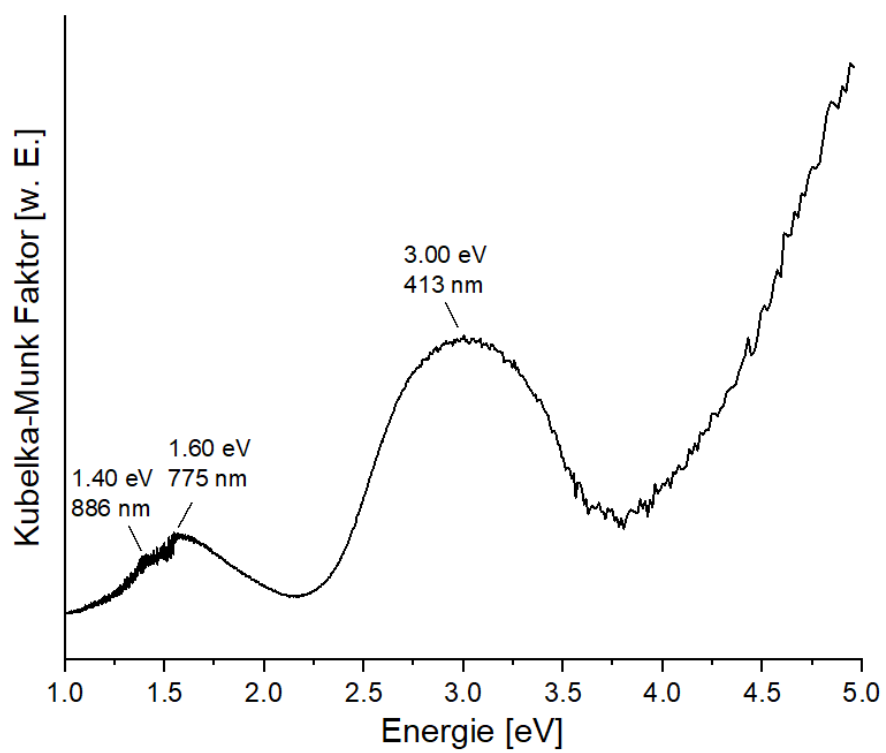


Abb. A22: Kubelka-Munk- und Tauc-Auftragung der UV-Vis Daten der K-Verbindung.

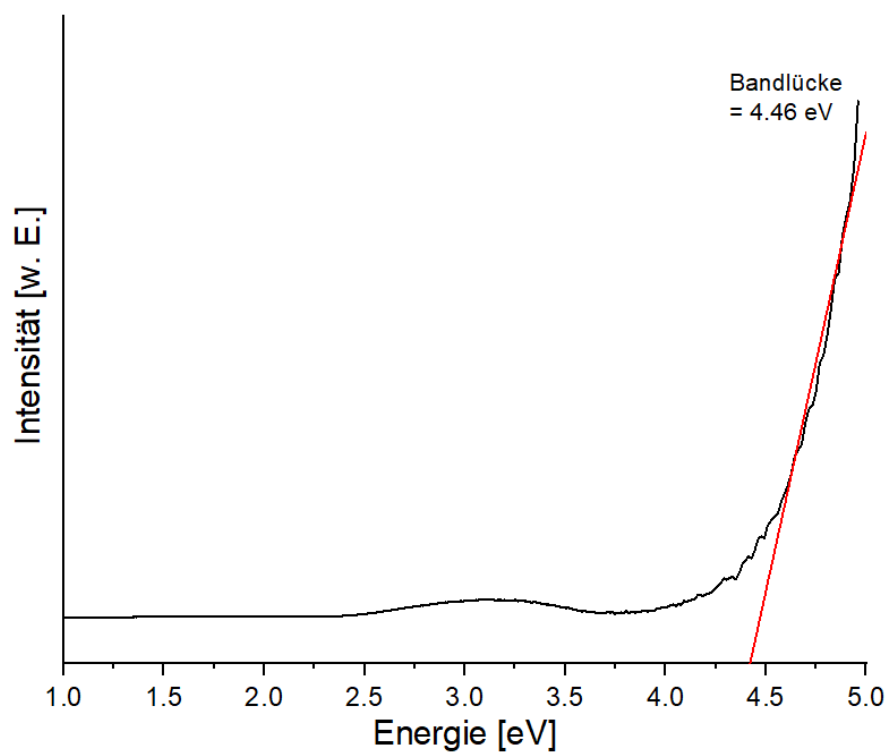
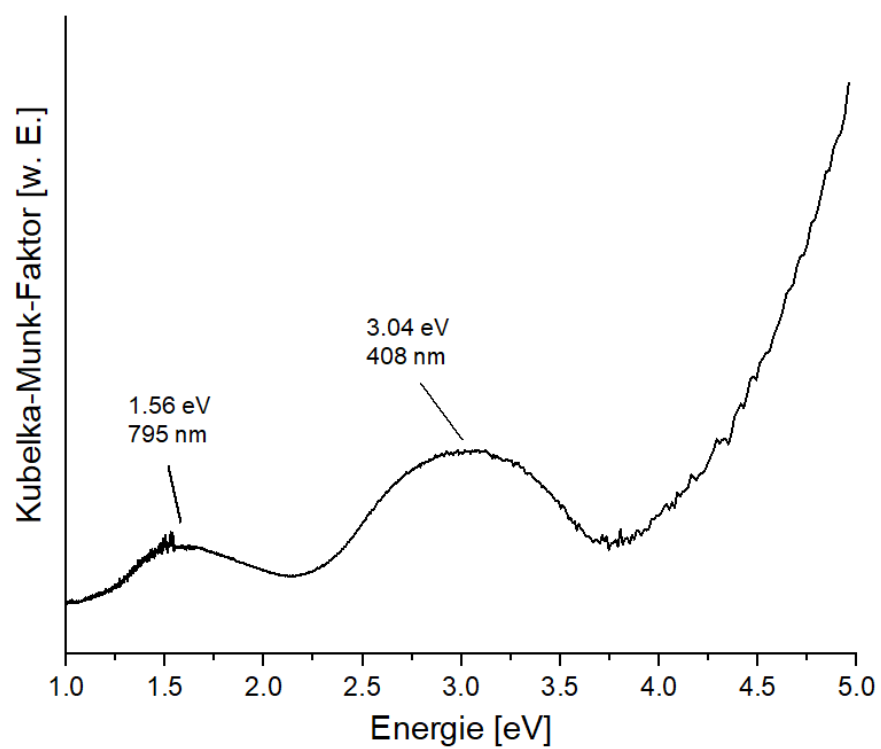


Abb. A23: Kubelka-Munk- und Tauc-Auftragung der UV-Vis Daten der Rb-Verbindung.

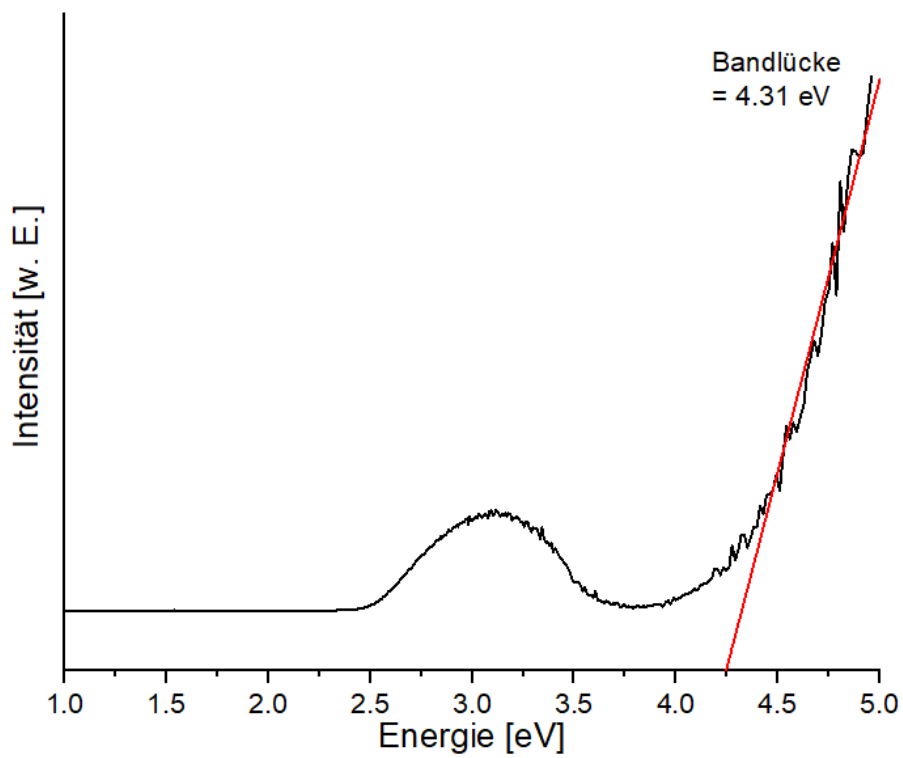
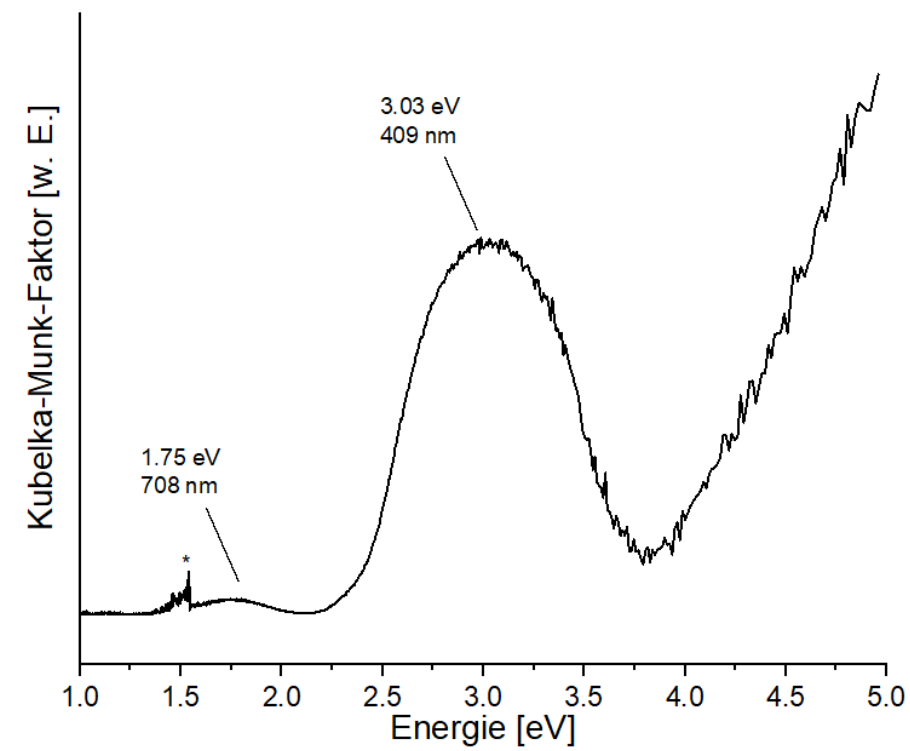


Abb. A24: Kubelka-Munk- und Tauc-Auftragung der UV-Vis Daten der Cs-Verbindung.

6.2.3 Zusatzinformationen zu den Verbindungen $[M(\text{cyclam})]_{2.5}\{\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (M = Pd und Pt)

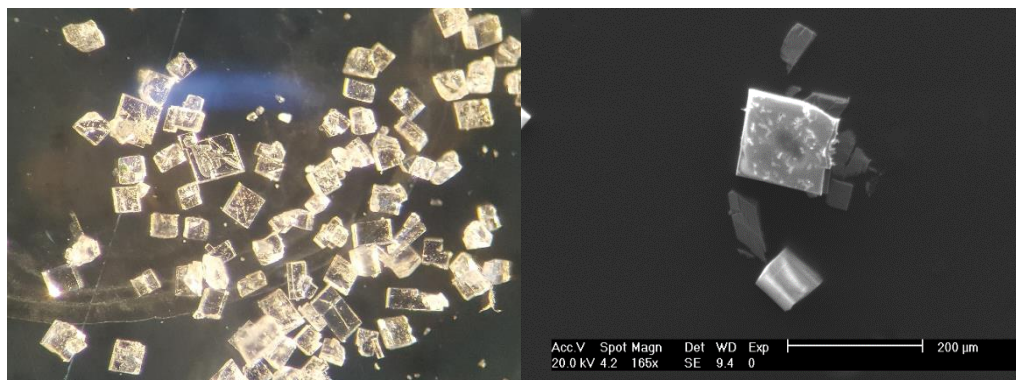


Abb. A25: Foto und ESEM-Bild der Pd-Verbindung.

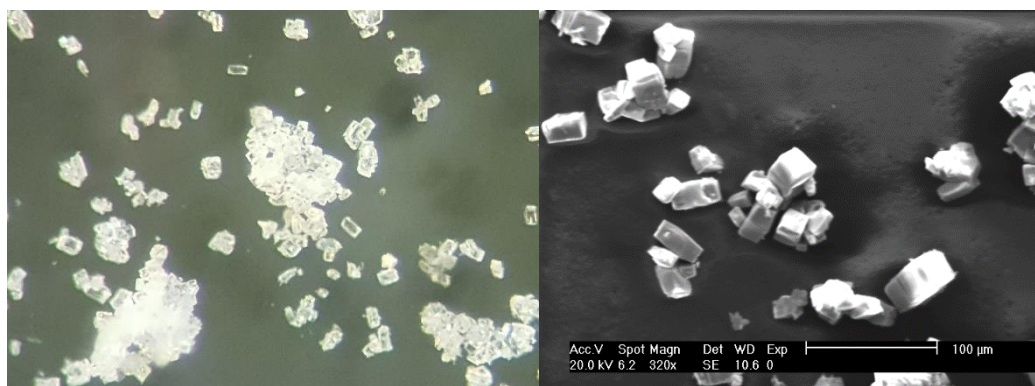


Abb. A26: Foto und ESEM-Bild der Pt-Verbindung.

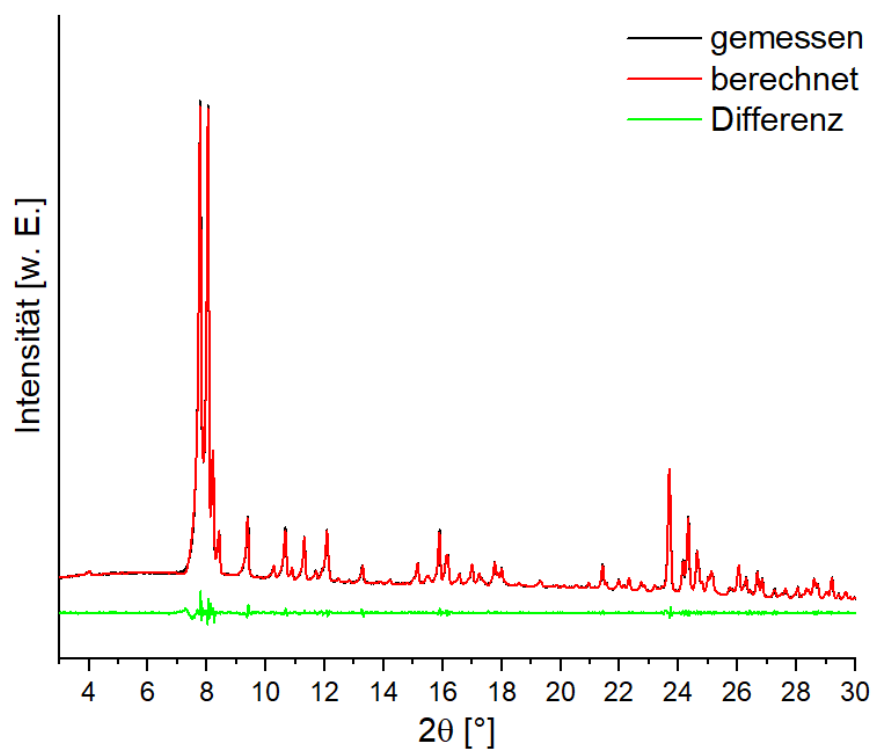


Abb. A27: Pawley-Fit der Pd-Verbindung.

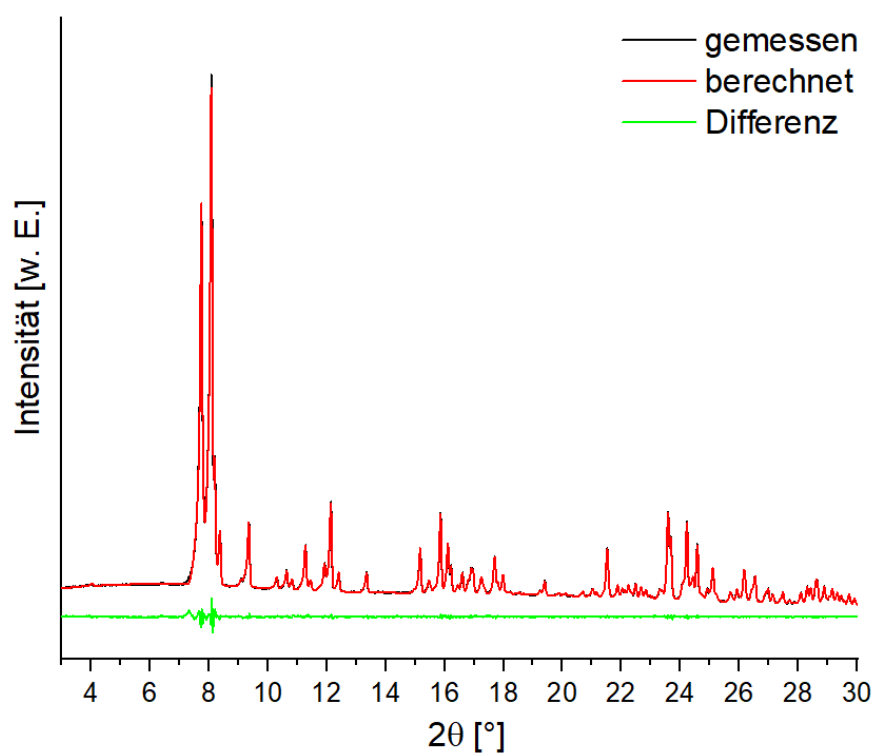


Abb. A28: Pawley-Fit der Pt-Verbindung.

Tab. A8: Nb-O-Bindungslängen (in [Å]) in der Pd-Verbindung.

Nb-O _t		Nb-μ ₂ -O			
Nb(1)-O(1)	1.769(3)	Nb(1)-O(7)	1.933(4)	Nb(41)-O(47)	1.969(4)
Nb(2)-O(2)	1.760(3)	Nb(1)-O(8)	1.897(4)	Nb(41)-O(48)	2.137(3)
Nb(3)-O(3)	1.787(3)	Nb(1)-O(9)	2.155(3)	Nb(41)-O(49)	1.909(3)
Nb(4)-O(4)	1.743(4)	Nb(1)-O(10)	2.056(3)	Nb(41)-O(50)	2.030(3)
Nb(5)-O(5)	1.749(4)	Nb(2)-O(9)	2.160(3)	Nb(42)-O(49)	2.038(3)
Nb(6)-O(6)	1.768(3)	Nb(2)-O(11)	2.064(3)	Nb(42)-O(51)	2.028(3)
Nb(21)-O(21)	1.770(3)	Nb(2)-O(14)	1.940(4)	Nb(42)-O(54)	1.980(4)
Nb(22)-O(22)	1.761(4)	Nb(2)-O(15)	1.902(3)	Nb(42)-O(55)	1.965(4)
Nb(23)-O(23)	1.759(3)	Nb(3)-O(10)	2.023(3)	Nb(43)-O(50)	2.007(3)
Nb(24)-O(24)	1.782(4)	Nb(3)-O(11)	2.072(3)	Nb(43)-O(51)	1.944(3)
Nb(25)-O(25)	1.760(3)	Nb(3)-O(12)	1.905(4)	Nb(43)-O(52)	2.105(3)
Nb(26)-O(26)	1.763(3)	Nb(3)-O(16)	2.013(3)	Nb(43)-O(56)	1.951(4)
Nb(41)-O(41)	1.765(3)	Nb(4)-O(8)	2.035(3)	Nb(44)-O(48)	2.119(3)
Nb(42)-O(42)	1.766(3)	Nb(4)-O(12)	1.974(4)	Nb(44)-O(52)	2.121(3)
Nb(43)-O(43)	1.784(4)	Nb(4)-O(13)	2.073(4)	Nb(44)-O(53)	1.940(4)
Nb(44)-O(44)	1.765(3)	Nb(4)-O(17)	1.943(3)	Nb(44)-O(57)	1.909(4)
Nb(45)-O(45)	1.755(4)	Nb(5)-O(7)	2.013(3)	Nb(45)-O(47)	1.923(3)
Nb(46)-O(46)	1.752(4)	Nb(5)-O(13)	2.082(4)	Nb(45)-O(53)	2.041(3)
Nb(61)-O(61)	1.767(3)	Nb(5)-O(14)	1.957(4)	Nb(45)-O(54)	1.943(3)
Nb(62)-O(62)	1.790(3)	Nb(5)-O(18)	1.975(3)	Nb(45)-O(58)	2.149(3)
Nb(63)-O(63)	1.768(3)	Nb(6)-O(15)	2.043(3)	Nb(46)-O(55)	1.934(3)
Nb(64)-O(64)	1.753(4)	Nb(6)-O(16)	2.062(3)	Nb(46)-O(56)	1.932(4)
Nb(65)-O(65)	1.767(3)	Nb(6)-O(17)	1.950(3)	Nb(46)-O(57)	2.031(3)
Nb(66)-O(66)	1.740(4)	Nb(6)-O(18)	1.964(3)	Nb(46)-O(58)	2.147(4)
Nb-μ ₆ -O		Nb(21)-O(27)	2.101(4)	Nb(61)-O(67)	1.916(3)
Nb(1)-O(19)	2.360(3)	Nb(21)-O(28)	1.906(3)	Nb(61)-O(68)	1.962(4)
Nb(2)-O(19)	2.343(3)	Nb(21)-O(29)	1.943(4)	Nb(61)-O(69)	2.026(3)
Nb(3)-O(19)	2.338(3)	Nb(21)-O(30)	2.132(3)	Nb(61)-O(70)	2.143(3)
Nb(4)-O(19)	2.466(3)	Nb(22)-O(29)	2.030(3)	Nb(62)-O(69)	2.008(3)
Nb(5)-O(19)	2.421(3)	Nb(22)-O(31)	1.935(4)	Nb(62)-O(71)	2.085(3)
Nb(6)-O(19)	2.423(3)	Nb(22)-O(34)	2.118(3)	Nb(62)-O(74)	1.964(3)
Nb(21)-O(39)	2.335(3)	Nb(22)-O(35)	1.958(3)	Nb(62)-O(75)	1.938(4)
Nb(22)-O(39)	2.422(3)	Nb(23)-O(30)	2.133(3)	Nb(63)-O(70)	2.128(3)
Nb(23)-O(39)	2.365(3)	Nb(23)-O(31)	1.963(3)	Nb(63)-O(71)	2.113(3)
Nb(24)-O(39)	2.367(3)	Nb(23)-O(32)	2.050(3)	Nb(63)-O(72)	1.927(4)
Nb(25)-O(39)	2.437(3)	Nb(23)-O(36)	1.911(3)	Nb(63)-O(76)	1.902(3)
Nb(26)-O(39)	2.427(3)	Nb(24)-O(27)	2.073(3)	Nb(64)-O(68)	1.919(3)
Nb(41)-O(59)	2.374(3)	Nb(24)-O(32)	2.033(3)	Nb(64)-O(72)	2.032(3)
Nb(42)-O(59)	2.434(3)	Nb(24)-O(33)	1.942(3)	Nb(64)-O(73)	1.947(3)
Nb(43)-O(59)	2.383(3)	Nb(24)-O(37)	1.970(3)	Nb(64)-O(77)	2.146(3)
Nb(44)-O(59)	2.320(3)	Nb(25)-O(28)	2.022(3)	Nb(65)-O(67)	2.030(3)
Nb(45)-O(59)	2.423(3)	Nb(25)-O(33)	1.949(4)	Nb(65)-O(73)	1.967(4)
Nb(46)-O(59)	2.428(3)	Nb(25)-O(34)	2.111(4)	Nb(65)-O(74)	2.043(3)
Nb(61)-O(79)	2.368(3)	Nb(25)-O(38)	1.947(3)	Nb(65)-O(78)	1.959(3)
Nb(62)-O(79)	2.364(3)	Nb(26)-O(35)	1.977(3)	Nb(66)-O(75)	1.942(3)
Nb(63)-O(79)	2.327(3)	Nb(26)-O(36)	2.034(3)	Nb(66)-O(76)	2.034(3)
Nb(64)-O(79)	2.423(3)	Nb(26)-O(37)	2.053(3)	Nb(66)-O(77)	2.134(3)
Nb(65)-O(79)	2.440(3)	Nb(26)-O(38)	1.960(3)	Nb(66)-O(78)	1.938(3)
Nb(66)-O(79)	2.434(3)				

Tab. A9: Nb-O-Bindungslängen (in [Å]) in der Pt-Verbindung.

Nb-O _t		Nb-μ ₂ -O			
Nb(1)-O(1)	1.757(6)	Nb(1)-O(7)	2.119(6)	Nb(4)-O(10)	1.956(6)
Nb(2)-O(2)	1.753(6)	Nb(1)-O(8)	2.024(5)	Nb(4)-O(12)	1.940(5)
Nb(3)-O(3)	1.757(6)	Nb(1)-O(9)	1.947(5)	Nb(4)-O(13)	2.113(5)
Nb(4)-O(4)	1.780(5)	Nb(1)-O(10)	1.939(6)	Nb(4)-O(16)	2.018(5)
Nb(5)-O(5)	1.769(5)	Nb(2)-O(7)	2.123(5)	Nb(5)-O(8)	1.908(6)
Nb(6)-O(6)	1.759(6)	Nb(2)-O(11)	1.960(5)	Nb(5)-O(13)	2.119(5)
Nb-μ ₆ -O		Nb(2)-O(14)	2.021(6)	Nb(5)-O(14)	1.918(6)
Nb(1)-O(19)	2.439(5)	Nb(2)-O(17)	1.925(6)	Nb(5)-O(18)	2.141(5)
Nb(2)-O(19)	2.404(5)	Nb(3)-O(9)	1.965(5)	Nb(6)-O(15)	1.913(5)
Nb(3)-O(19)	2.438(5)	Nb(3)-O(11)	1.973(5)	Nb(6)-O(16)	2.028(5)
Nb(4)-O(19)	2.380(5)	Nb(3)-O(12)	2.030(6)	Nb(6)-O(17)	1.963(6)
Nb(5)-O(19)	2.330(5)	Nb(3)-O(15)	2.038(5)	Nb(6)-O(18)	2.147(5)
Nb(6)-O(19)	2.368(5)				

Tab. A10: Ergebnisse der BVS-Analyse für die Pd- und Pt-Verbindungen.

Verbindung mit Pd								Verbindung mit Pt	
Niob Atome								Niob Atome	
Nb1	5.09	Nb21	4.99	Nb41	5.04	Nb61	5.03	Nb1	5.05
Nb2	5.09	Nb22	5.01	Nb42	4.98	Nb62	4.98	Nb2	5.10
Nb3	4.99	Nb23	5.05	Nb43	4.98	Nb63	5.06	Nb3	5.05
Nb4	5.08	Nb24	4.96	Nb44	5.02	Nb64	5.08	Nb4	4.96
Nb5	5.07	Nb25	5.02	Nb45	5.05	Nb65	5.01	Nb5	5.03
Nb6	4.98	Nb26	4.98	Nb46	5.08	Nb66	5.12	Nb6	5.07
Mittelwert: 5.03								Mittelwert: 5.04	
Palladium Atome								Platin Atome	
Pd1	2.15	Pd4	2.16	Pd7	2.14	Pd10	2.16	Pt1	2.21
Pd2	2.11	Pd5	2.12	Pd8	2.17			Pt2	2.19
Pd3	2.12	Pd6	2.12	Pd9	2.15			Pt3	2.19
Mittelwert: 2.14								Mittelwert: 2.20	
Terminale O ²⁻ -Anionen								Terminale O ²⁻ -Anionen	
O1	1.65	O21	1.65	O41	1.67	O61	1.66	O1	1.72
O2	1.70	O22	1.69	O42	1.67	O62	1.54	O2	1.74
O3	1.56	O23	1.71	O43	1.57	O63	1.66	O3	1.56
O4	1.79	O24	1.58	O44	1.67	O64	1.74	O4	1.59
O5	1.76	O25	1.70	O45	1.73	O65	1.66	O5	1.65
O6	1.66	O26	1.68	O46	1.74	O66	1.81	O6	1.71
Mittelwert: 1.68								Mittelwert: 1.66	
μ ₂ -verbrückende O ²⁻ -Anionen								μ ₂ -verbrückende O ²⁻ -Anionen	
O7	1.72	O27	1.19	O47	1.87	O67	1.74	O7	1.06
O8	1.79	O28	1.79	O48	1.04	O68	1.90	O8	1.78
O9	0.94	O29	1.65	O49	1.74	O69	1.48	O9	1.81
O10	1.38	O30	1.02	O50	1.48	O70	1.01	O10	1.86
O11	1.26	O31	1.85	O51	1.66	O71	1.14	O11	1.75
O12	1.92	O32	1.37	O52	1.09	O72	1.70	O12	1.66
O13	1.22	O33	1.87	O53	1.64	O73	1.80	O13	1.08
O14	1.85	O34	1.08	O54	1.78	O74	1.56	O14	1.75
O15	1.76	O35	1.74	O55	1.85	O75	1.90	O15	1.73
O16	1.39	O36	1.75	O56	1.89	O76	1.78	O16	1.46
O17	1.86	O37	1.52	O57	1.76	O77	1.00	O17	1.88
O18	1.73	O38	1.82	O58	0.97	O78	1.85	O18	0.99
Mittelwert: 1.56								Mittelwert: 1.57	
μ ₆ -verbrückende O ²⁻ -Anionen								μ ₆ -verbrückendes O ²⁻ -Anion	
O19	1.34	O39	1.34	O59	1.33	O79	1.34	O19	1.33
Mittelwert: 1.34								Mittelwert: 1.33	

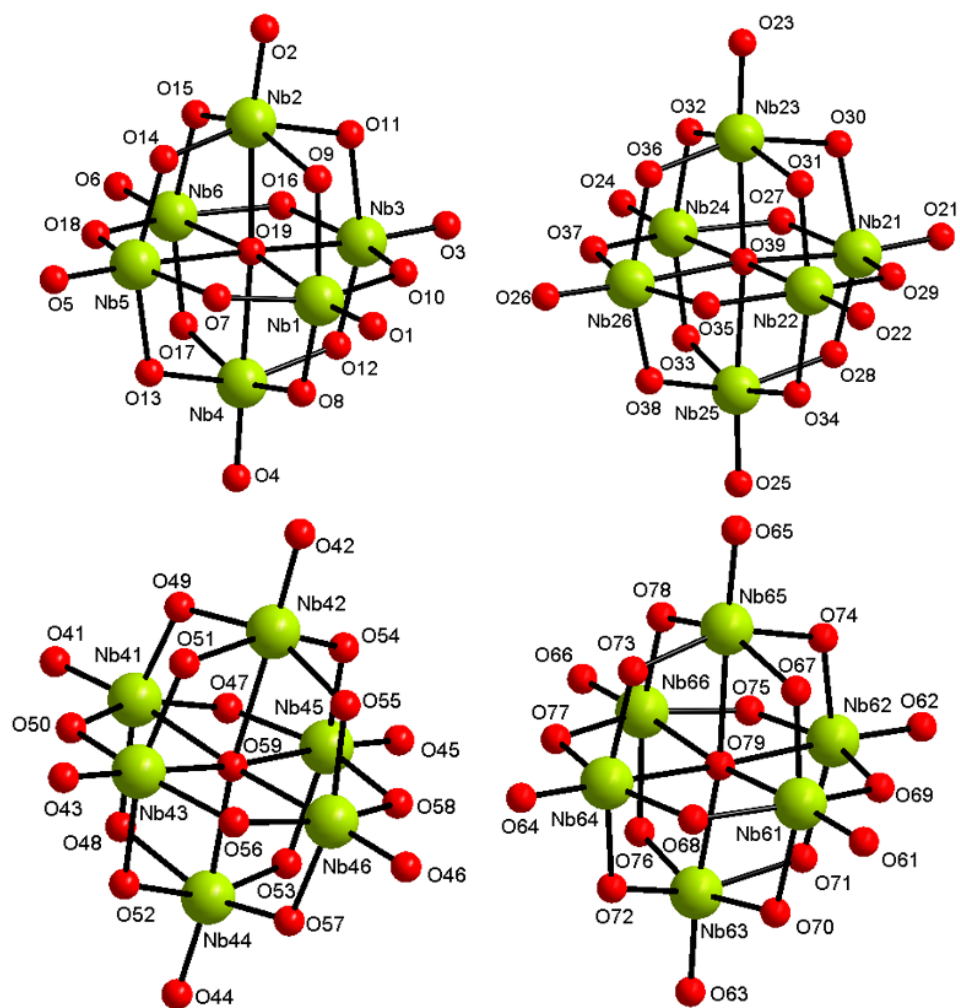


Abb. A29: $\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}$ -Cluster mit Atom-Labels in der Pd-Verbindung.

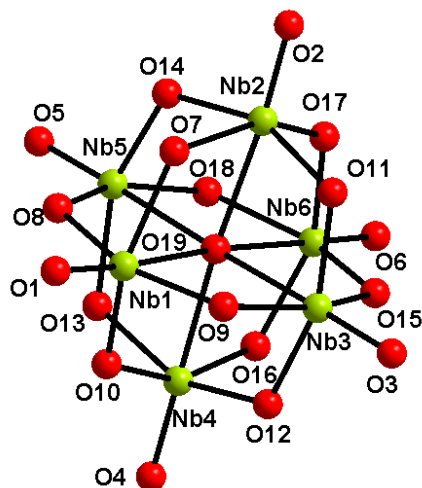


Abb. A30: $\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}$ -Cluster mit Atom-Labels in der Pt-Verbindung.

Tab. A11: Bindungslängen (in [Å]) und Winkel (in [°]) der [Pd(cyclam)]²⁺-Komplexe in der Pd-Verbindung.

Pd(1)-X		X-Pd(1)-X			
Pd(1)-N(1)	2.034(5)	N(1)-Pd(1)-N(2)	85.12(19)	N(2)-Pd(1)-N(3)	94.8(2)
Pd(1)-N(2)	2.033(4)	N(1)-Pd(1)-N(3)	178.15(19)	N(2)-Pd(1)-N(4)	179.1(2)
Pd(1)-N(3)	2.050(5)	N(1)-Pd(1)-N(4)	94.9(2)	N(3)-Pd(1)-N(4)	85.3(2)
Pd(1)-N(4)	2.031(5)				
Pd(2)-X		X-Pd(2)-X			
Pd(2)-N(11)	2.047(5)	N(11)-Pd(2)-N(12)	85.21(19)	N(12)-Pd(2)-N(13)	94.95(19)
Pd(2)-N(12)	2.034(5)	N(11)-Pd(2)-N(13)	178.24(18)	N(12)-Pd(2)-N(14)	179.39(19)
Pd(2)-N(13)	2.058(5)	N(11)-Pd(2)-N(14)	94.9(2)	N(13)-Pd(2)-N(14)	85.0(2)
Pd(2)-N(14)	2.034(5)				
Pd(3)-X		X-Pd(3)-X			
Pd(3)-N(21)	2.031(4)	N(21)-Pd(3)-N(22)	85.17(19)	N(22)-Pd(3)-N(23)	94.9(2)
Pd(3)-N(22)	2.045(5)	N(21)-Pd(3)-N(23)	179.21(18)	N(22)-Pd(3)-N(24)	178.31(18)
Pd(3)-N(23)	2.033(4)	N(21)-Pd(3)-N(24)	94.91(19)	N(23)-Pd(3)-N(24)	85.0(2)
Pd(3)-N(24)	2.061(5)				
Pd(4)-X		X-Pd(4)-X			
Pd(4)-N(31)	2.044(5)	N(31)-Pd(4)-N(32)	84.9(2)	N(32)-Pd(4)-N(33)	95.0(2)
Pd(4)-N(32)	2.031(5)	N(31)-Pd(4)-N(33)	177.73(19)	N(32)-Pd(4)-N(34)	178.70(18)
Pd(4)-N(33)	2.036(5)	N(31)-Pd(4)-N(34)	94.7(2)	N(33)-Pd(4)-N(34)	85.3(2)
Pd(4)-N(34)	2.032(5)				
Pd(5)-X		X-Pd(5)-X			
Pd(5)-N(41)	2.045(4)	N(41)-Pd(5)-N(42)	84.24(19)	N(42)-Pd(5)-N(43)	95.20(18)
Pd(5)-N(42)	2.046(5)	N(41)-Pd(5)-N(43)	178.40(17)	N(42)-Pd(5)-N(44)	178.67(18)
Pd(5)-N(43)	2.035(4)	N(41)-Pd(5)-N(44)	95.78(18)	N(43)-Pd(5)-N(44)	84.81(18)
Pd(5)-N(44)	2.045(4)				
Pd(6)-X		X-Pd(6)-X			
Pd(6)-N(51)	2.033(4)	N(51)-Pd(6)-N(52)	85.38(18)	N(52)-Pd(6)-N(53)	95.39(18)
Pd(6)-N(52)	2.042(4)	N(51)-Pd(6)-N(53)	177.78(17)	N(52)-Pd(6)-N(54)	179.39(18)
Pd(6)-N(53)	2.051(4)	N(51)-Pd(6)-N(54)	94.95(18)	N(53)-Pd(6)-N(54)	84.30(19)
Pd(6)-N(54)	2.044(5)				
Pd(7)-X		X-Pd(7)-X			
Pd(7)-N(61)	2.034(5)	N(61)-Pd(7)-N(62)	85.25(18)	N(62)-Pd(7)-N(63)	94.97(19)
Pd(7)-N(62)	2.035(4)	N(61)-Pd(7)-N(63)	179.40(19)	N(62)-Pd(7)-N(64)	178.16(17)
Pd(7)-N(63)	2.043(4)	N(61)-Pd(7)-N(64)	95.27(19)	N(63)-Pd(7)-N(64)	84.53(19)
Pd(7)-N(64)	2.044(4)				
Pd(8)-X		X-Pd(8)-X			
Pd(8)-N(71)	2.049(5)	N(71)-Pd(8)-N(72)	85.4(2)	N(72)-Pd(8)-N(73)	95.6(2)
Pd(8)-N(72)	2.018(5)	N(71)-Pd(8)-N(73)	178.9(2)	N(72)-Pd(8)-N(74)	179.3(3)
Pd(8)-N(73)	2.035(5)	N(71)-Pd(8)-N(74)	94.0(2)	N(73)-Pd(8)-N(74)	85.0(2)
Pd(8)-N(74)	2.035(5)				
Pd(9)-X		X-Pd(9)-X			
Pd(9)-N(81)	2.038(5)	N(81)-Pd(9)-N(82)	85.5(2)	N(82)-Pd(9)-N(83)	94.7(2)
Pd(9)-N(82)	2.032(5)	N(81)-Pd(9)-N(83)	179.8(2)	N(82)-Pd(9)-N(84)	179.7(2)
Pd(9)-N(83)	2.034(5)	N(81)-Pd(9)-N(84)	94.8(2)	N(83)-Pd(9)-N(84)	85.0(2)
Pd(9)-N(84)	2.046(5)				
Pd(10)-X		X-Pd(10)-X			
Pd(10)-N(91)	2.035(5)	N(91)-Pd(10)-N(92)	84.6(2)	N(92)-Pd(10)-N(93)	94.8(2)
Pd(10)-N(92)	2.033(5)	N(91)-Pd(10)-N(93)	178.61(19)	N(92)-Pd(10)-N(94)	178.31(19)
Pd(10)-N(93)	2.035(5)	N(91)-Pd(10)-N(94)	95.8(2)	N(93)-Pd(10)-N(94)	84.83(19)
Pd(10)-N(94)	2.038(5)				

Tab. A12: Bindungslängen (in [Å]) und Winkel (in [°]) der [Pt(cyclam)]²⁺-Komplexe in der Pt-Verbindung.

Pt(1)-X		X-Pt(1)-X			
Pt(1)-N(1)	2.019(8)	N(1)-Pt(1)-N(2)	84.3(3)	N(2)-Pt(1)-N(3)	95.4(3)
Pt(1)-N(2)	2.037(8)	N(1)-Pt(1)-N(3)	178.1(3)	N(2)-Pt(1)-N(4)	179.6(3)
Pt(1)-N(3)	2.031(7)	N(1)-Pt(1)-N(4)	95.5(3)	N(3)-Pt(1)-N(4)	84.8(3)
Pt(1)-N(4)	2.032(7)				
Pt(2)-X		X-Pt(2)-X			
Pt(2)-N(11)	2.025(8)	N(11)-Pt(2)-N(12)	84.5(4)	N(12)-Pt(2)-N(13)	94.7(4)
Pt(2)-N(12)	2.050(8)	N(11)-Pt(2)-N(13)	179.0(3)	N(12)-Pt(2)-N(14)	178.4(3)
Pt(2)-N(13)	2.026(8)	N(11)-Pt(2)-N(14)	95.2(4)	N(13)-Pt(2)-N(14)	85.6(4)
Pt(2)-N(14)	2.029(8)				
Pt(3)-X		X-Pt(3)-X			
Pt(3)-N(21)	2.036(8)	N(21)-Pt(3)-N(22)	85.7(4)	N(22)-Pt(3)-N(21)#1	94.3(4)
Pt(3)-N(22)	2.029(9)	N(21)-Pt(3)-N(21)#1	180.0	N(22)-Pt(3)-N(22)#1	180.0(4)
Pt(3)-N(21)#1	2.036(8)	N(21)-Pt(3)-N(22)#1	94.3(4)	N(21)#1-Pt(3)-N(22)#1	85.7(4)
Pt(3)-N(22)#1	2.030(9)				

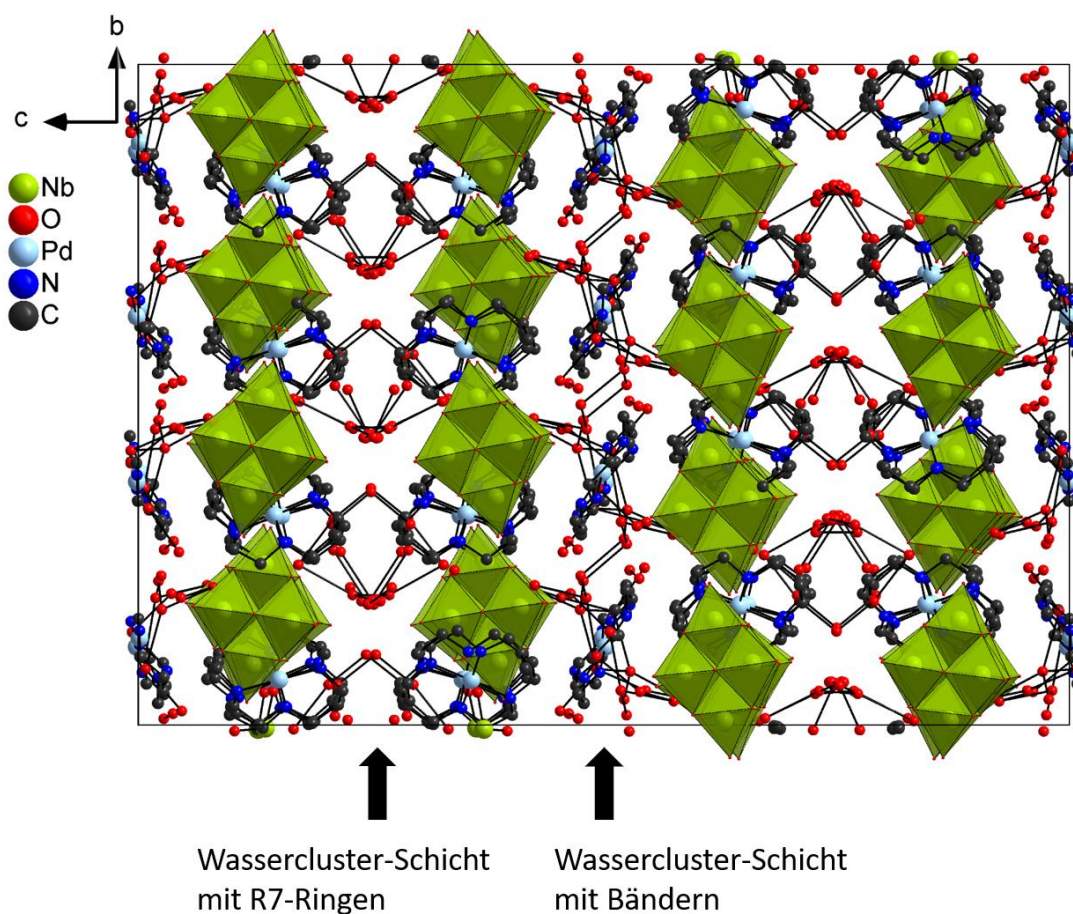


Abb. A31: Schichtaufbau in den Verbindungen [M(cyclam)]_{2.5}{H₃Nb₆O₁₉} · x H₂O (M = Pd und Pt).

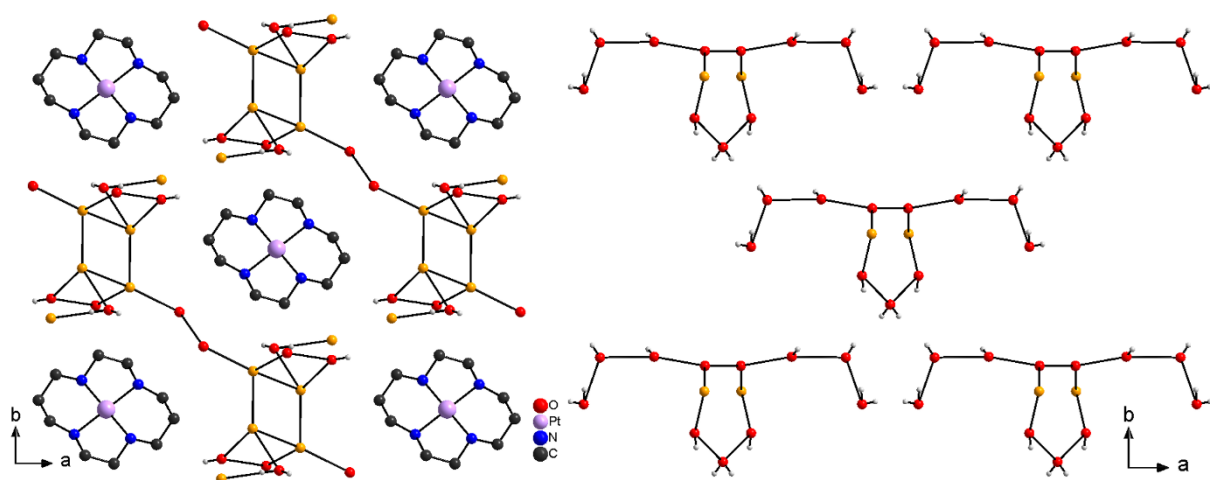


Abb. A32: Schichtaufbau der Wassercluster in der Pt-Verbindung. Halbbesetzte O-Atome sind in orange gekennzeichnet.

Tab. A13: O-O-Abstände (in [Å]) im Wassercluster der Pd-Verbindung.

Atom(1)- Atom(2)	Distance [Å]	Atom(1)- Atom(2)	Distance [Å]	Atom(1)- Atom(2)	Distance [Å]
O(81)-O(102)	2.8361	O(92)-O(93)	2.9422	O(105)-O(129)	2.7344
O(81)-O(113)	2.7893	O(92)-O(120)	2.8659	O(107)-O(121)	2.7063
O(82)-O(110)	2.819	O(93)-O(124)	2.9365	O(108)-O(123)	2.6998
O(83)-O(106)	2.8015	O(94)-O(127)	2.8544	O(109)-O(126)	2.9169
O(83)-O(108)	2.7648	O(95)-O(105)	2.8395	O(110)-O(133)	3.0015
O(84)-O(103)	2.7920	O(96)-O(101)	2.8325	O(111)-O(121)	2.9318
O(84)-O(107)	2.746	O(97)-O(112)	2.7616	O(113)-O(125)	2.6787
O(85)-O(117)	2.7108	O(97)-O(119)	2.8017	O(114)-O(130)	2.8804
O(85)-O(131)	2.6983	O(98)-O(99)	2.7762	O(115)-O(122)	2.6841
O(86)-O(96)	2.8746	O(98)-O(101)	2.9357	O(116)-O(117)	2.6859
O(86)-O(112)	2.9144	O(98)-O(105)	2.8196	O(116)-O(122)	2.7283
O(87)-O(104)	2.8112	O(99)-O(100)	2.7506	O(116)-O(125)	2.9558
O(88)-O(95)	2.8511	O(100)-O(118)	2.8062	O(118)-O(120)	2.8022
O(88)-O(98)	2.8545	O(101)-O(112)	2.9068	O(119)-O(124)	2.7914
O(89)-O(90)	2.802	O(101)-O(128)	2.7687	O(121)- O(121)*	2.7394
O(89)-O(115)	2.7487	O(102)-O(132)	2.8444	O(122)-O(132)	2.8747
O(91)-O(94)	2.9612	O(104)-O(111)	2.7642	O(123)- O(123)*	2.7312
O(91)-O(118)	2.9504	O(105)-O(112)	2.8997	O(124)-O(127)	2.7981

Tab. A14: O-O-Abstände (in [Å]) im Wassercluster der Pt-Verbindung.

Atom(1)- Atom(2)	Abstand [Å]	Atom(1)- Atom(2)	Abstand [Å]
O(21)-O(24)	2.8155	O(28)-O(28*)	2.8341
O(22)-O(23)	2.7328	O(28)-O(32)	2.7308
O(22)-O(26)	2.7737	O(29)-O(33)	2.837
O(23)-O(30)	2.6860	O(29)-O(34)	2.7627
O(24)-O(31)	2.7047	O(30)-O(30*)	2.7903
O(25)-O(27)	2.9431	O(30)-O(31)	2.8773
O(25)-O(32)	2.9331	O(32)-O(34)	2.9388
O(27)-O(34)	2.8075	O(32)-O(34*)	2.8833

Tab. A15: Wasserstoffbrückenbindungen [Å und °] mit $H...A < r(A) + 2.000 \text{ Å}$ und $\angle DHA > 110^\circ$ für die Pd-Verbindung.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(DHA)$
N(1)-H(1)...O(72)#1	1.00	1.94	2.931(5)	168.3
C(1)-H(1B)...O(6)#2	0.99	2.65	3.432(7)	135.6
C(2)-H(2A)...O(133)	0.99	2.62	3.439(9)	140.0
C(2)-H(2B)...O(68)#1	0.99	2.46	3.416(7)	162.3
N(2)-H(2)...O(16)#2	1.00	2.08	3.022(5)	155.9
C(4)-H(4A)...O(82)#2	0.99	2.58	3.350(7)	134.5
C(5)-H(5A)...O(106)	0.99	2.65	3.604(8)	162.3
N(3)-H(3)...O(3)#2	1.00	1.91	2.904(6)	169.5
C(6)-H(6A)...O(117)	0.99	2.55	3.531(9)	168.7
N(4)-H(4)...O(63)#1	1.00	1.84	2.804(6)	160.8
C(8)-H(8B)...O(88)#3	0.99	2.45	3.371(7)	154.1
N(11)-H(11)...O(29)	1.00	1.91	2.898(5)	168.8
C(11)-H(11B)...O(55)	0.99	2.58	3.493(7)	153.6
C(12)-H(12B)...O(31)	0.99	2.45	3.377(7)	156.2
N(12)-H(12)...O(51)	1.00	2.07	2.998(5)	153.3
C(13)-H(13A)...O(111)	0.99	2.64	3.397(9)	133.6
N(13)-H(13)...O(43)	1.00	1.95	2.943(6)	169.5
C(16)-H(16A)...O(115)	0.99	2.63	3.600(9)	168.3
N(14)-H(14)...O(21)	1.00	1.85	2.807(6)	160.0
C(18)-H(18B)...O(91)	0.99	2.54	3.435(8)	150.8
N(21)-H(21)...O(74)#1	1.00	2.03	2.979(5)	156.7
C(21)-H(21B)...O(14)	0.99	2.45	3.372(6)	154.9
C(22)-H(22B)...O(78)#1	0.99	2.56	3.490(7)	156.5
N(22)-H(22)...O(7)	1.00	1.92	2.899(5)	164.4
C(25)-H(25B)...O(86)#4	0.99	2.47	3.346(7)	147.9
N(23)-H(23)...O(1)	1.00	1.85	2.823(6)	164.2
C(27)-H(27A)...O(107)	0.99	2.55	3.532(8)	171.5
N(24)-H(24)...O(62)#1	1.00	1.95	2.936(6)	168.0
N(31)-H(31)...O(24)	1.00	1.93	2.924(6)	172.2
C(31)-H(31A)...O(108)#5	0.99	2.58	3.546(9)	165.3
N(32)-H(32)...O(44)#6	1.00	1.85	2.810(6)	158.9
C(33)-H(33B)...O(93)	0.99	2.53	3.446(8)	154.3
N(33)-H(33)...O(53)#6	1.00	1.93	2.926(6)	171.9
C(36)-H(36B)...O(26)	0.99	2.60	3.382(7)	135.8
C(37)-H(37A)...O(47)#6	0.99	2.46	3.410(7)	160.1
N(34)-H(34)...O(37)	1.00	2.14	3.053(5)	150.5
C(39)-H(39A)...O(81)	0.99	2.59	3.342(8)	133.0
C(40)-H(40A)...O(90)#6	0.99	2.65	3.606(8)	161.6
N(41)-H(41)...O(63)#7	1.00	1.77	2.743(6)	162.7
C(41)-H(41A)...O(41)	0.99	2.63	3.356(7)	129.8

N(42)-H(42)...O(41)	1.00	1.91	2.816(6)	149.1
C(43)-H(43A)...O(103)#8	0.99	2.65	3.255(7)	119.9
C(44)-H(44A)...O(104)#8	0.99	2.44	3.271(8)	141.7
C(45)-H(45B)...O(111)	0.99	2.61	3.399(9)	136.7
N(43)-H(43)...O(49)	1.00	2.01	2.932(5)	151.5
C(46)-H(46B)...O(75)#7	0.99	2.52	3.507(6)	175.2
C(47)-H(47B)...O(54)	0.99	2.63	3.607(7)	168.2
N(44)-H(44)...O(76)#7	1.00	1.84	2.827(5)	168.2
C(49)-H(49B)...O(98)#2	0.99	2.54	3.530(8)	175.0
N(51)-H(51)...O(67)#1	1.00	1.92	2.872(5)	157.4
C(51)-H(51B)...O(56)	0.99	2.46	3.452(6)	176.0
C(52)-H(52B)...O(73)#1	0.99	2.55	3.536(6)	172.7
N(52)-H(52)...O(57)	1.00	1.88	2.872(5)	169.9
C(53)-H(53B)...O(126)	0.99	2.60	3.481(10)	147.9
N(53)-H(53)...O(44)	1.00	1.81	2.776(6)	160.5
N(54)-H(54)...O(61)#1	1.00	1.85	2.795(5)	157.0
C(59)-H(59B)...O(102)#9	0.99	2.52	3.328(8)	138.6
C(60)-H(60B)...O(132)	0.99	2.59	3.420(9)	141.3
N(61)-H(61)...O(28)	1.00	1.90	2.879(5)	166.5
C(61)-H(61B)...O(18)	0.99	2.64	3.615(7)	166.6
C(62)-H(62B)...O(33)	0.99	2.44	3.426(6)	176.6
N(62)-H(62)...O(15)	1.00	1.96	2.881(5)	152.4
C(63)-H(63B)...O(133)#6	0.99	2.63	3.445(10)	140.2
C(64)-H(64B)...O(110)	0.99	2.60	3.378(8)	135.1
C(65)-H(65A)...O(106)#5	0.99	2.61	3.210(7)	119.4
N(63)-H(63)...O(2)	1.00	1.84	2.783(6)	155.1
C(67)-H(67A)...O(2)	0.99	2.66	3.374(7)	129.3
N(64)-H(64)...O(21)	1.00	1.78	2.754(6)	162.5
C(70)-H(70B)...O(130)	0.99	2.49	3.337(8)	143.1
N(71)-H(71)...O(45)#1	1.00	1.87	2.865(6)	175.3
C(71)-H(71B)...O(78)#1	0.99	2.45	3.287(8)	141.5
N(72)-H(72)...O(73)#1	1.00	2.03	2.966(6)	155.8
C(73)-H(73B)...O(91)	0.99	2.64	3.588(9)	159.9
C(74)-H(74B)...O(73)#1	0.99	2.48	3.298(8)	139.6
C(75)-H(75B)...O(46)#1	0.99	2.49	3.404(8)	154.1
N(73)-H(73)...O(64)#1	1.00	1.85	2.838(6)	168.1
C(76)-H(76A)...O(55)#1	0.99	2.36	3.270(8)	152.6
N(74)-H(74)...O(54)#1	1.00	2.01	2.976(6)	162.8
C(78)-H(78A)...O(96)#10	0.99	2.62	3.344(9)	129.8
C(78)-H(78B)...O(128)	0.99	2.60	3.557(10)	162.6
C(80)-H(80B)...O(66)#1	0.99	2.53	3.417(8)	148.3
N(81)-H(81)...O(22)	1.00	1.89	2.862(6)	162.1
C(81)-H(81A)...O(17)#11	0.99	2.38	3.341(7)	163.6
C(82)-H(82A)...O(114)	0.99	2.63	3.581(9)	160.0
C(82)-H(82B)...O(93)#11	0.99	2.53	3.435(8)	151.3
N(82)-H(82)...O(18)#11	1.00	1.90	2.892(6)	172.3
C(83)-H(83A)...O(130)	0.99	2.66	3.379(8)	129.9
C(84)-H(84A)...O(5)#11	0.99	2.42	3.238(8)	140.2
N(83)-H(83)...O(5)#11	1.00	1.96	2.899(6)	154.5
C(86)-H(86A)...O(99)	0.99	2.64	3.623(7)	173.2
C(86)-H(86B)...O(38)	0.99	2.56	3.492(7)	156.8
C(87)-H(87A)...O(88)	0.99	2.60	3.491(8)	150.0
C(87)-H(87B)...O(129)	0.99	2.44	3.425(9)	175.8
N(84)-H(84)...O(35)	1.00	2.04	3.008(6)	162.1
C(89)-H(89B)...O(22)	0.99	2.53	3.325(8)	137.6
C(90)-H(90B)...O(4)#11	0.99	2.46	3.353(7)	149.8
N(91)-H(91)...O(1)#12	1.00	1.79	2.756(6)	160.7
C(91)-H(91A)...O(23)	0.99	2.57	3.295(7)	130.3
N(92)-H(92)...O(23)	1.00	1.89	2.797(6)	149.4

C(94)-H(94B)...O(113)	0.99	2.45	3.306(9)	144.5
C(95)-H(95B)...O(125)	0.99	2.59	3.357(10)	134.6
N(93)-H(93)...O(36)	1.00	2.05	2.948(5)	148.0
C(96)-H(96A)...O(12)#12	0.99	2.57	3.550(7)	172.7
C(97)-H(97A)...O(95)#12	0.99	2.65	3.559(8)	152.2
C(97)-H(97B)...O(35)	0.99	2.65	3.613(7)	165.1
N(94)-H(94)...O(8)#12	1.00	1.85	2.813(5)	161.4
C(99)-H(99A)...O(112)	0.99	2.59	3.565(8)	169.7
O(81)-H(10)...O(62)#13	0.84	1.98	2.815(5)	170.8
O(81)-H(20)...O(24)	0.84	2.08	2.861(5)	155.2
O(83)-H(50)...O(24)#9	0.84	1.90	2.733(5)	173.1
O(85)-H(90)...O(3)	0.84	1.86	2.698(5)	175.6
O(86)-H(110)...O(96)#12	0.84	2.08	2.875(7)	157.6
O(86)-H(120)...O(42)	0.84	1.99	2.816(5)	169.6
O(88)-H(150)...O(26)	0.84	1.97	2.798(5)	169.8
O(89)-H(170)...O(43)#8	0.84	1.91	2.747(5)	175.7
O(90)-H(190)...O(89)	0.84	2.00	2.802(6)	160.0
O(92)-H(230)...O(93)	0.84	2.13	2.942(8)	161.8
O(92)-H(240)...O(25)	0.84	2.10	2.777(6)	137.4
O(93)-H(250)...O(6)	0.84	2.04	2.864(6)	168.2
O(96)-H(310)...O(66)#1	0.84	1.92	2.758(6)	175.3
O(99)-H(370)...O(45)#6	0.84	1.96	2.787(6)	168.9
O(100)-H(390)...O(5)	0.84	1.94	2.772(6)	171.2
O(101)-H(410)...O(98)	0.84	2.19	2.936(7)	148.2
O(102)-H(430)...O(81)	0.84	2.01	2.836(6)	167.4
O(102)-H(440)...O(132)#5	0.84	2.16	2.843(12)	138.3
O(104)-H(470)...O(111)#8	0.84	2.12	2.763(10)	132.6
O(104)-H(480)...O(49)#8	0.84	2.60	3.129(6)	122.4
O(104)-H(480)...O(50)#8	0.84	2.44	3.106(6)	136.9
O(104)-H(480)...O(51)#8	0.84	2.33	3.091(6)	151.3
O(105)-H(490)...O(112)#11	0.84	2.12	2.900(7)	154.1
O(106)-H(510)...O(83)	0.84	2.06	2.802(7)	146.9
O(110)-H(600)...O(11)	0.84	2.49	3.186(7)	141.6
O(110)-H(600)...O(15)	0.84	2.64	3.303(6)	136.6
O(110)-H(600)...O(16)	0.84	2.28	2.976(6)	140.9
O(113)-H(650)...O(81)	0.84	1.99	2.789(7)	157.3
O(113)-H(660)...O(32)	0.84	2.41	3.130(7)	144.5
O(113)-H(660)...O(36)	0.84	2.62	3.139(6)	121.2
O(113)-H(660)...O(37)	0.84	2.34	3.057(6)	143.8
O(114)-H(670)...O(130)	0.84	2.10	2.879(10)	153.7
O(116)-H(710)...O(125)#9	0.84	2.21	2.957(10)	148.6
O(117)-H(730)...O(2)#9	0.84	1.92	2.741(6)	163.9
O(120)-H(790)...O(114)	0.84	2.34	3.137(9)	159.4
O(121)-H(810)...O(111)#4	0.84	2.22	2.932(9)	142.1

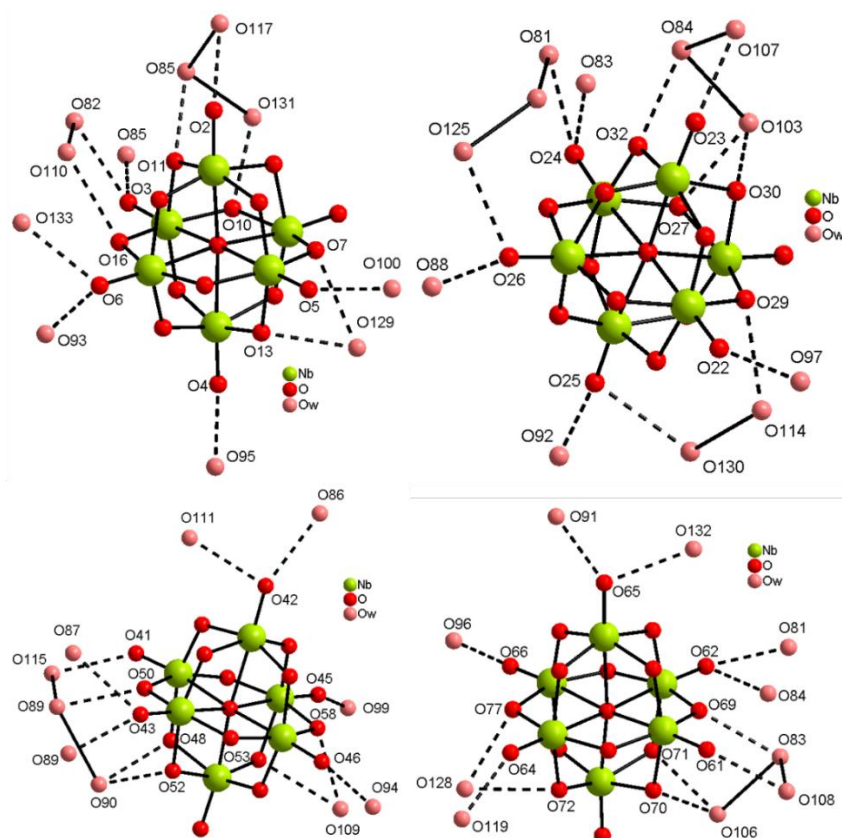


Abb. A33: Wechselwirkungen zwischen den Cluster-Ionen und Wassermolekülen in der Pd-Verbindung.

Tab. A16: Wasserstoffbrückenbindungen [\AA und $^\circ$] mit $\text{H}\dots\text{A} < r(\text{A}) + 2.000 \text{ \AA}$ und $\langle \text{DHA} \rangle 110^\circ$ für die Pt-Verbindung.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\langle \text{DHA} \rangle$
N(1)-H(1)...O(5)	1.00	1.76	2.736(10)	165.1
N(2)-H(2)...O(6)#2	1.00	1.85	2.787(10)	155.4
C(3)-H(3B)...O(26)#3	0.99	2.61	3.177(12)	116.6
C(4)-H(4A)...O(24)#2	0.99	2.50	3.298(14)	137.9
C(5)-H(5A)...O(31)#2	0.99	2.58	3.370(17)	136.5
N(3)-H(3)...O(15)#2	1.00	2.00	2.916(9)	151.6
C(6)-H(6B)...O(10)	0.99	2.46	3.446(11)	179.4
C(7)-H(7A)...O(11)#2	0.99	2.66	3.627(11)	165.4
N(4)-H(4)...O(8)	1.00	1.85	2.840(9)	168.7
C(8)-H(8B)...O(33)	0.99	2.36	3.24(2)	147.9
N(11)-H(11)...O(5)	1.00	1.81	2.779(10)	163.2
C(12)-H(12B)...O(23)#4	0.99	2.58	3.554(15)	168.6
N(12)-H(12)...O(4)#5	1.00	1.90	2.894(9)	174.2
C(14)-H(14B)...O(21)#5	0.99	2.65	3.373(13)	130.3
C(15)-H(15A)...O(31)#5	0.99	2.60	3.360(17)	133.7
N(13)-H(13)...O(12)#5	1.00	2.08	3.013(9)	154.2
C(16)-H(16B)...O(17)	0.99	2.44	3.393(12)	161.2
C(17)-H(17A)...O(9)#5	0.99	2.62	3.543(13)	155.8
C(17)-H(17B)...O(28)	0.99	2.65	3.603(16)	160.8
N(14)-H(14)...O(14)	1.00	1.93	2.917(9)	169.9
C(20)-H(20A)...O(25)#6	0.99	2.47	3.386(15)	153.2
N(21)-H(21)...O(2)	1.00	1.96	2.901(10)	156.3
C(21)-H(21A)...O(28)#7	0.99	2.58	3.557(14)	168.4

C(21)-H(21B)...O(9)#1	0.99	2.45	3.398(11)	159.5
C(22)-H(22A)...O(25)#1	0.99	2.52	3.406(14)	148.2
C(22)-H(22B)...O(29)	0.99	2.63	3.597(17)	166.4
N(22)-H(22)...O(11)#1	1.00	1.97	2.955(10)	167.2
C(23)-H(23A)...O(33)	0.99	2.54	3.28(2)	131.4
C(24)-H(24A)...O(2)#1	0.99	2.41	3.237(13)	141.2
C(25)-H(25B)...O(1)	0.99	2.59	3.449(13)	144.5
O(21)-H(21C)...O(4)#3	0.84	2.04	2.845(8)	160.0
O(22)-H(22C)...O(4)	0.84	2.04	2.735(8)	140.2
O(23)-H(23C)...O(6)	0.84	1.89	2.718(9)	170.7
O(24)-H(24C)...O(12)	0.84	2.51	3.094(9)	127.4
O(24)-H(24C)...O(15)	0.84	2.58	3.180(10)	129.0
O(24)-H(24C)...O(16)	0.84	2.37	3.166(11)	157.9
O(26)-H(26D)...O(13)	0.84	2.31	2.791(9)	116.7
O(26)-H(26D)...O(18)	0.84	2.29	2.912(11)	130.7
O(27)-H(27C)...O(1)	0.84	1.99	2.770(10)	153.5
O(29)-H(29C)...O(33)	0.84	2.00	2.84(3)	177.1
O(29)-H(29D)...O(14)	0.84	2.19	3.004(11)	163.6

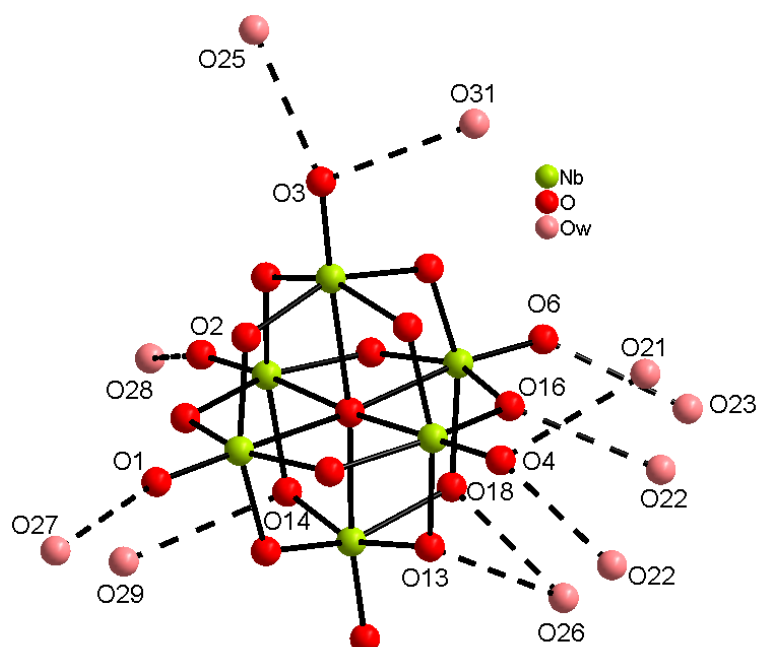


Abb. A34: Wechselwirkungen zwischen den Cluster-Ionen und Wassermolekülen in der Pt-Verbindung.

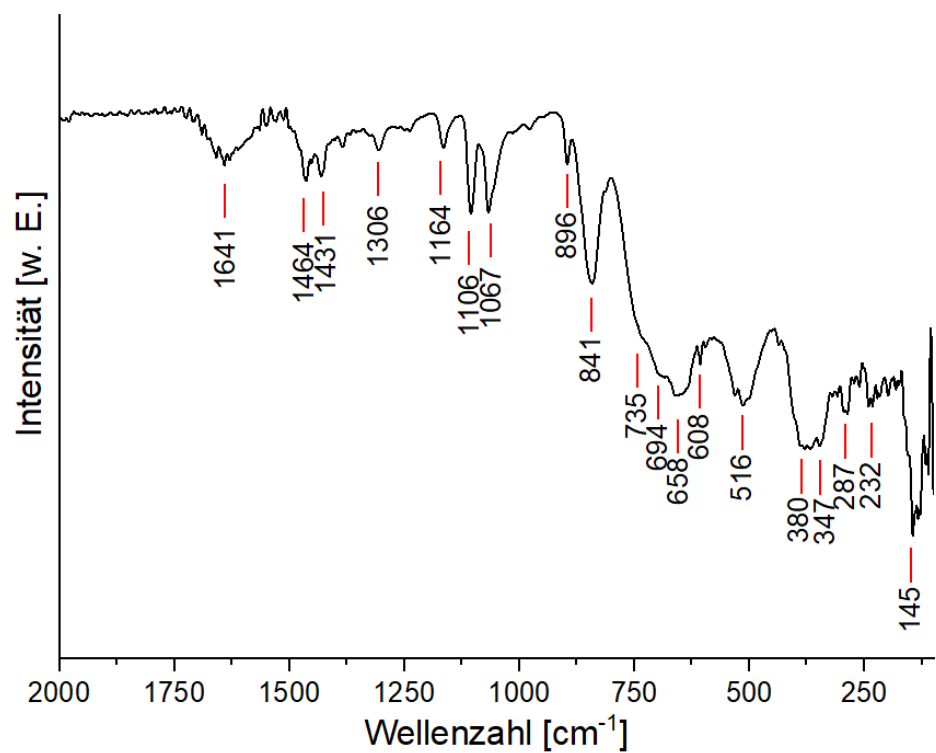
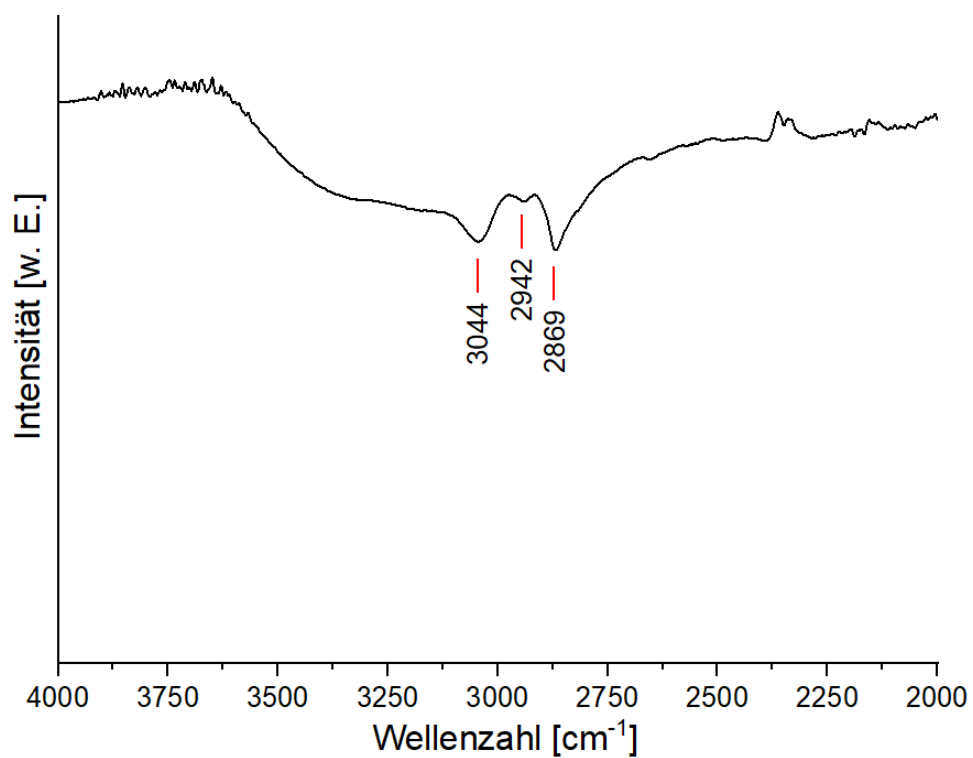


Abb. A35: IR-Spektrum der Pd-Verbindung.

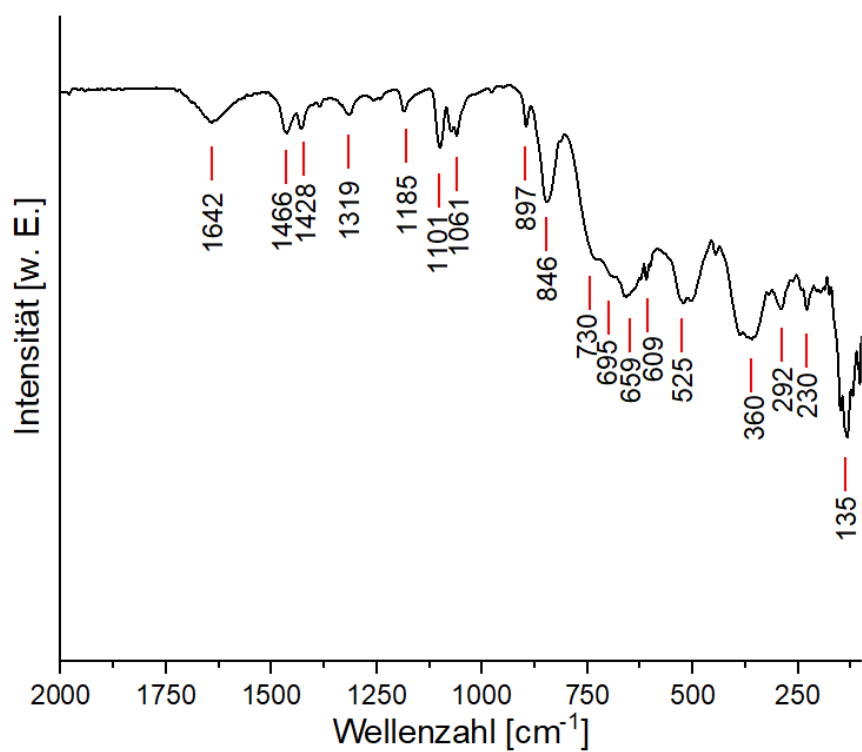
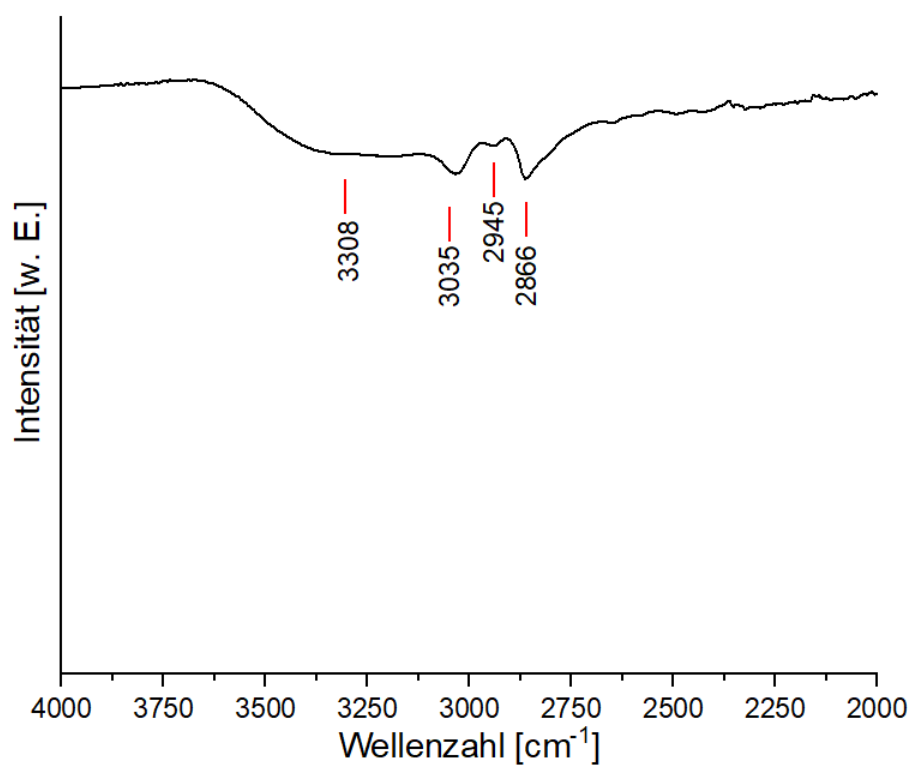
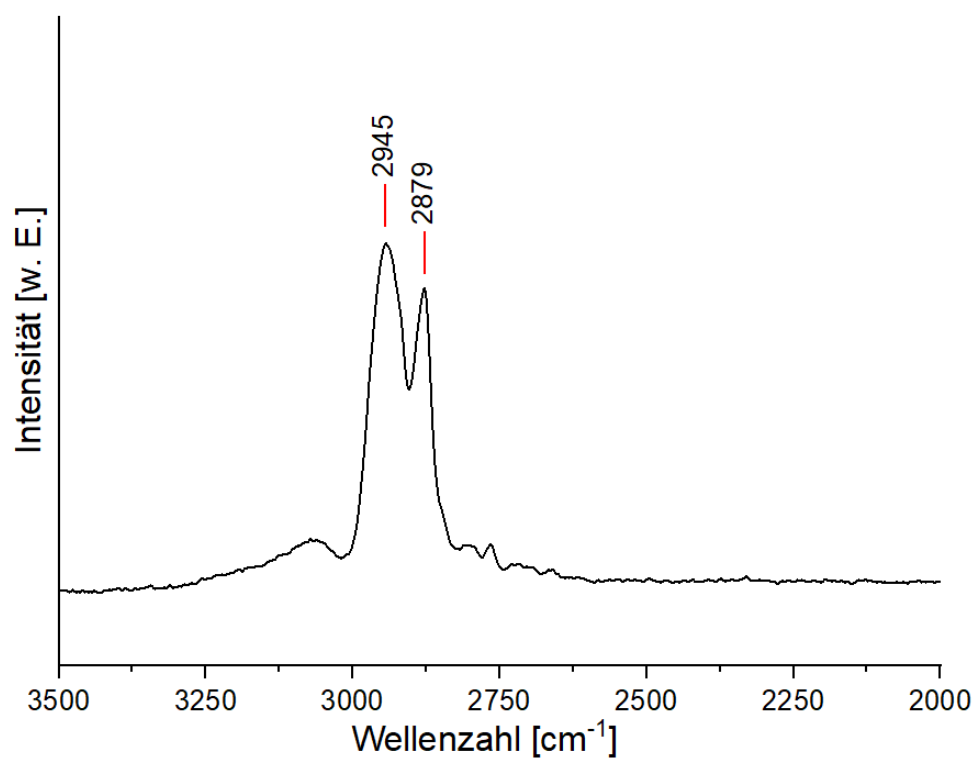


Abb. A36: IR-Spektrum der Pt-Verbindung.

Tab. A17: Zuordnung der IR-Banden für die Pd- und Pt-Verbindungen (Streck. = Streckschwingungen; Def. = Deformationsschwingungen; Wellenzahlen in $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben).

Pd-Verbindung	Pt-Verbindung	Zuordnung
3316	3308	O-H Streck. (H_2O)
3044	3035	O-H Streck. (H_2O)
2942	2945	N-H Streck.
2869	2866	C-H Streck.
1641	1642	O-H Streck. (H_2O)
1464	1466	C-H Streck.
1431	1428	C-H Streck.
1306	1319	C-C / C-N Streck.
1164	1185	C-N Streck.
1106	1101	C-N Streck.
1067	1061	C-N Streck. C-H Def.
896	897	Nb=O _t Streck.
841	846	Nb=O _t Streck.
735	730	Nb-O-Nb Streck.
694	695	Nb-O-Nb Streck.
658	659	Komplex Schw.
608	609	Komplex Schw.
516	525	Nb-O-Nb Streck. / M-N Streck.
347	360	Nb=O _t Def.
287	292	Nb-O-Nb Def.
232	230	Nb-O-Nb Def.
145	135	Komplex Schw.



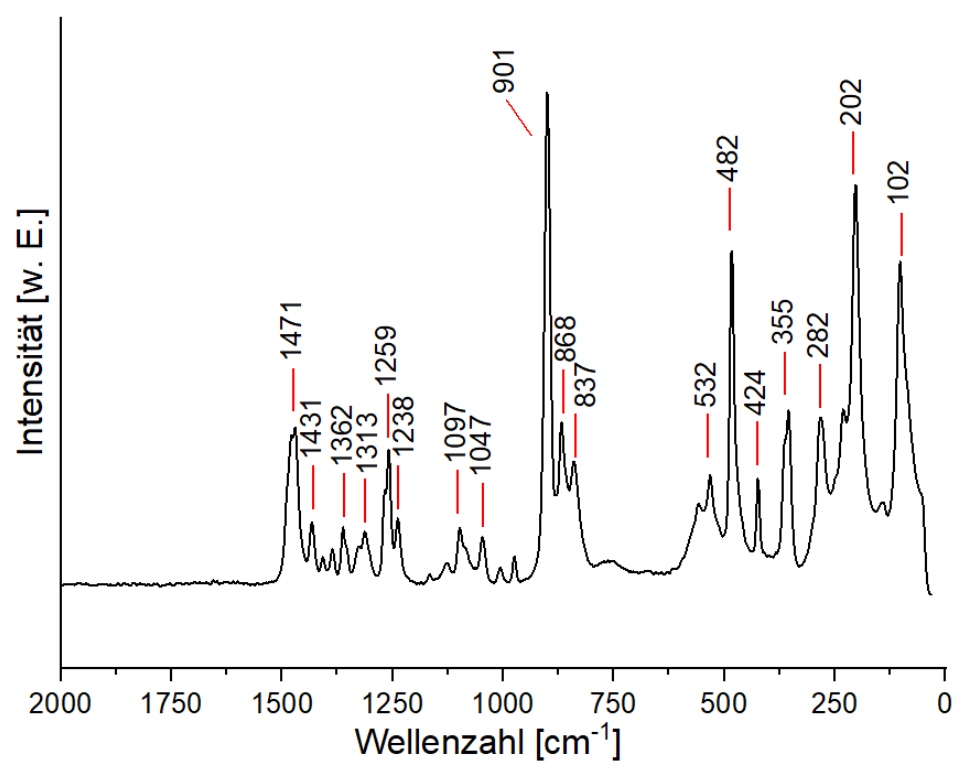
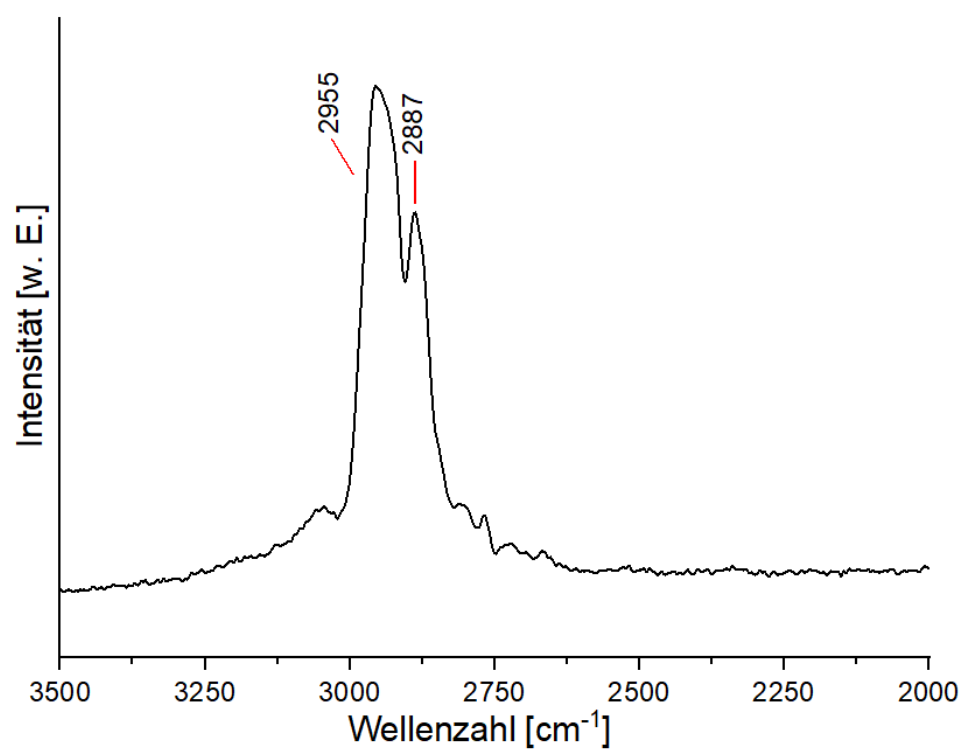


Abb. A37: Raman-Spektrum der Pd-Verbindung.



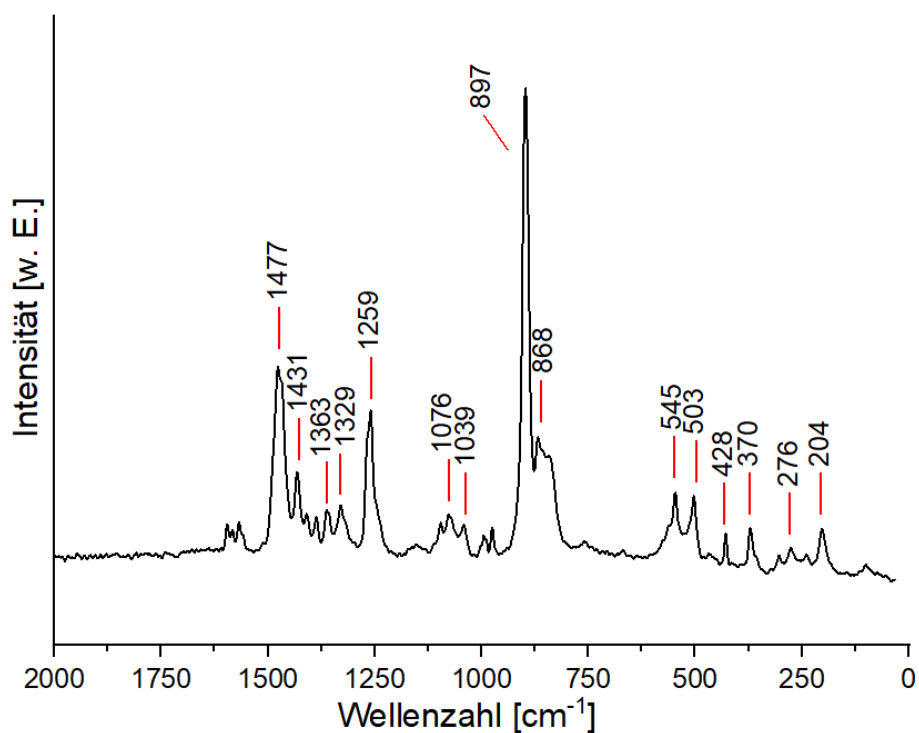


Abb. A38: Raman-Spektrum der Pt-Verbindung.

Tab. A18: Zuordnung der Raman-Banden für die Pd- und Pt-Verbindungen (Streck. = Streckschwingungen; Def. = Deformationsschwingungen; Wellenzahlen in cm^{-1} angegeben).

Pd-Verbindung	Pt-Verbindung	Zuordnung
2945	2955	CH ₂ Steck.
2879	2887	CH ₂ Steck.
1471	1477	CH ₂ Def.
1431	1431	CH ₂ Def.
1362	1363	Komplex Schw.
1313	1329	Komplex Schw.
1259	1259	C-N Steck.
1238		komplex Schw.
1097	1076	N-CH ₂ / C-C Steck. / C-N Steck.
1047	1039	N-CH ₂ / C-C Steck. / C-N Steck.
901	897	Komplex Schw.
868	868	CH ₂ -N-CH ₂ Def. / C-C Schw. / N-H Schw.
837		CH ₂ -N-CH ₂ Def. / C-C Schw. / N-H Schw.
532	545	Nb-O-Nb Steck.
482	503	Nb-O-Nb Steck. M-N Steck.
424	428	Nb-O-Nb Steck.
355	370	Komplex Schw.
282	276	Nb-O-Nb Def.
202	204	Nb-O-Nb Def.
102		Nb-O-Nb Def.

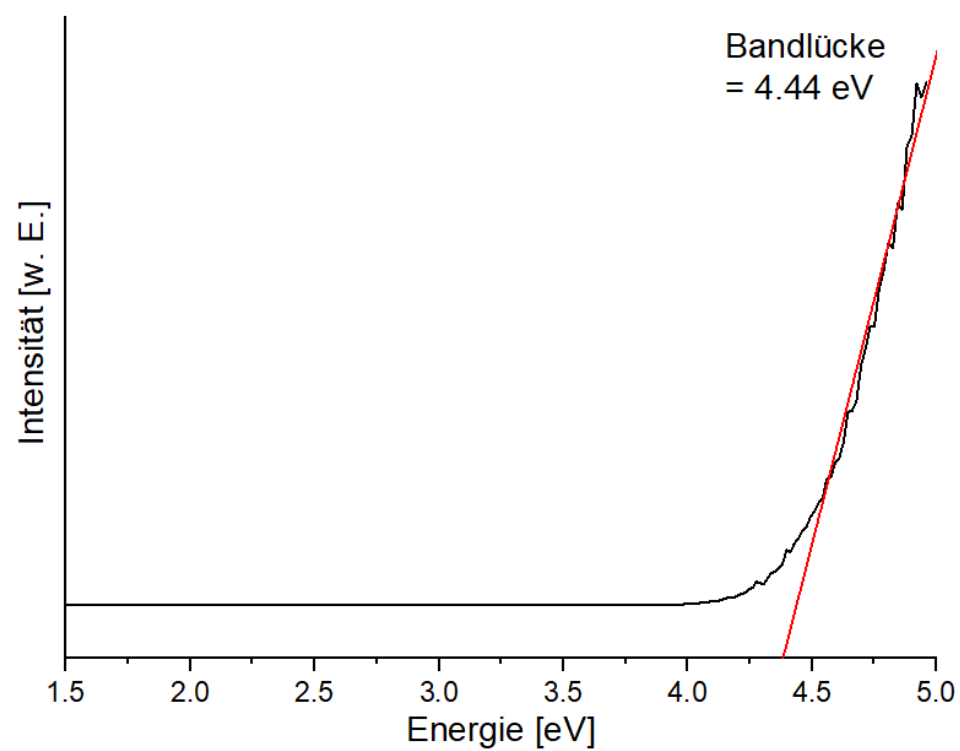
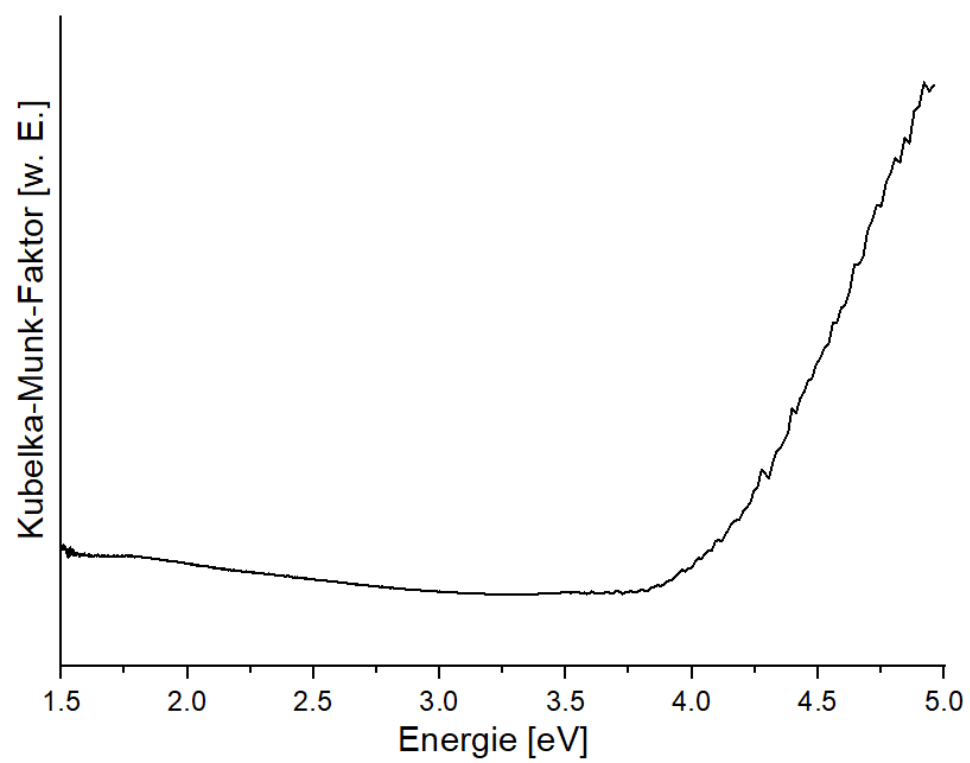


Abb. A39: Kubelka-Munk- und Tauc-Auftragung der UV-Vis Daten der Pd-Verbindung.

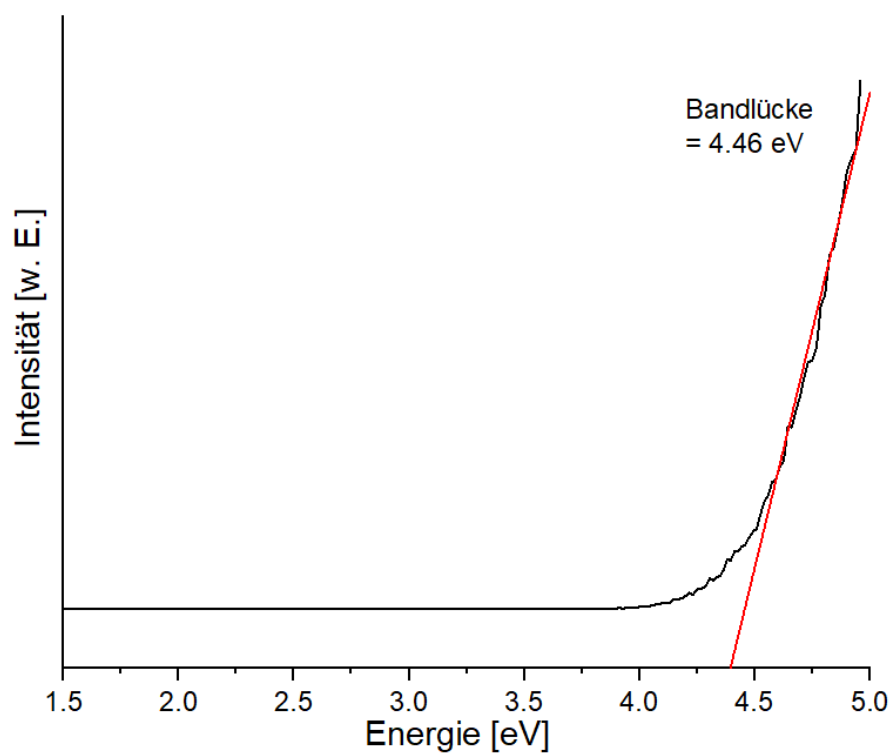
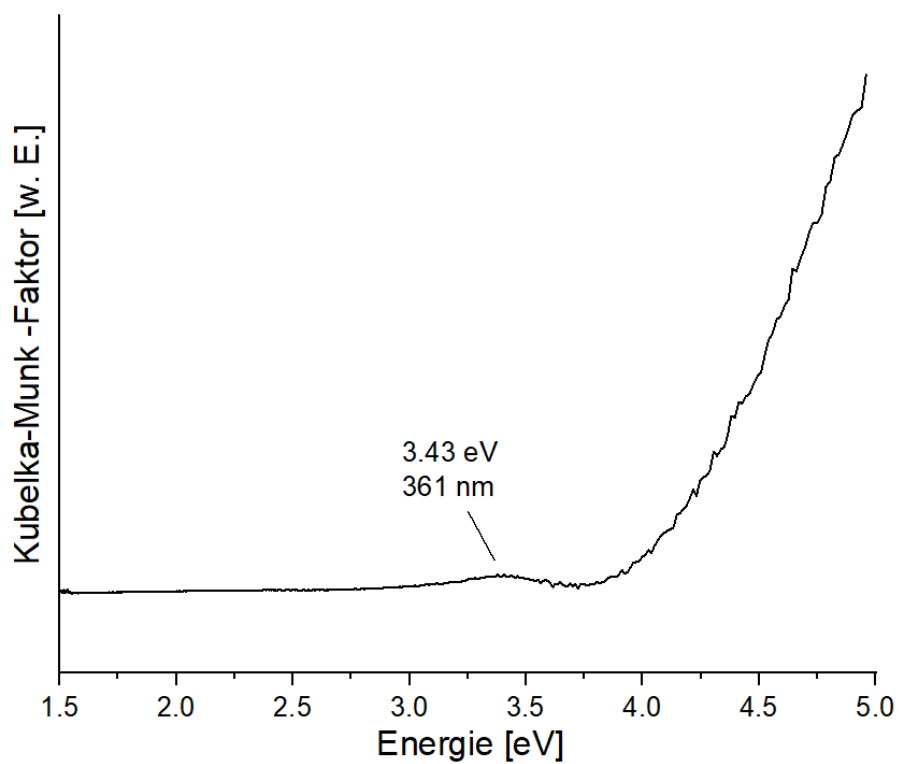
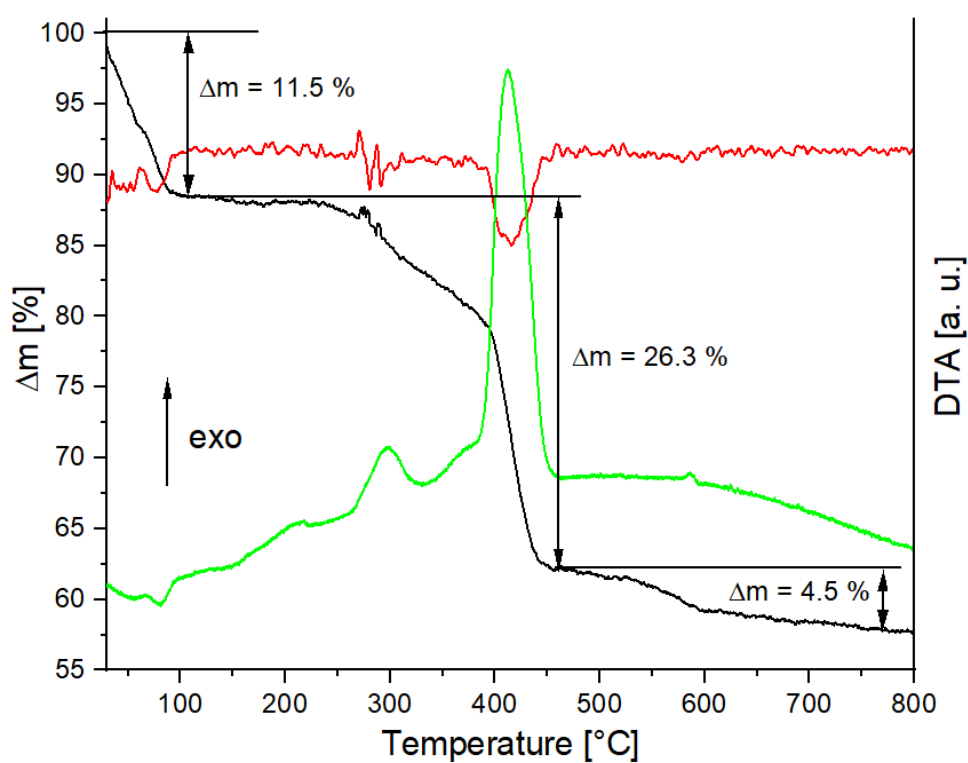
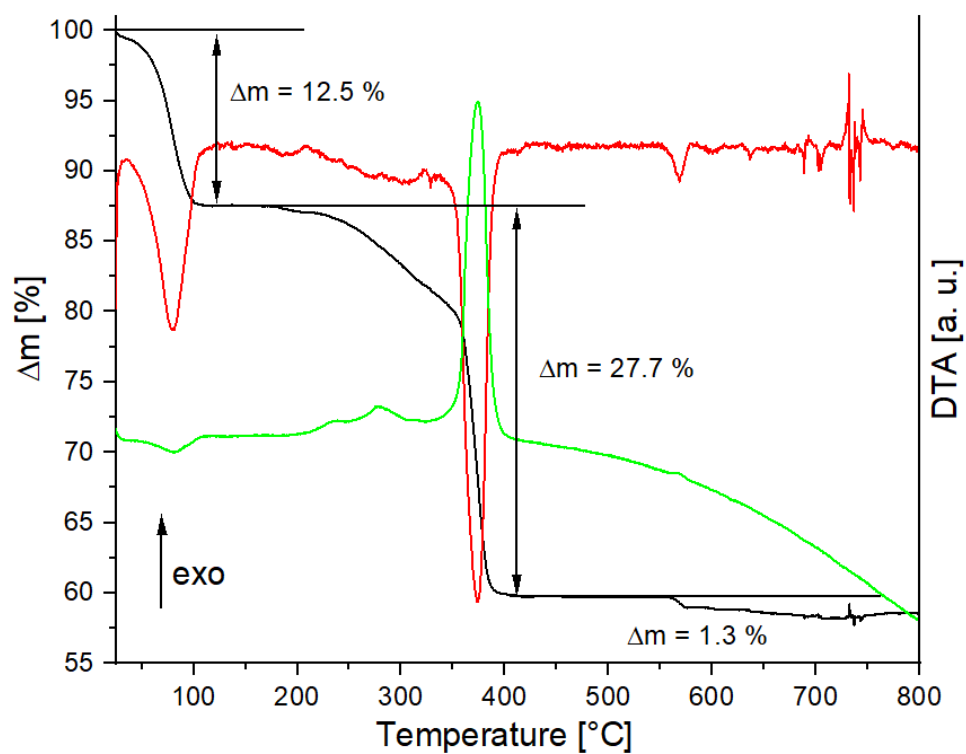


Abb. A40: Kubelka-Munk- und Tauc-Auftragung der UV-Vis Daten der Pt-Verbindung.



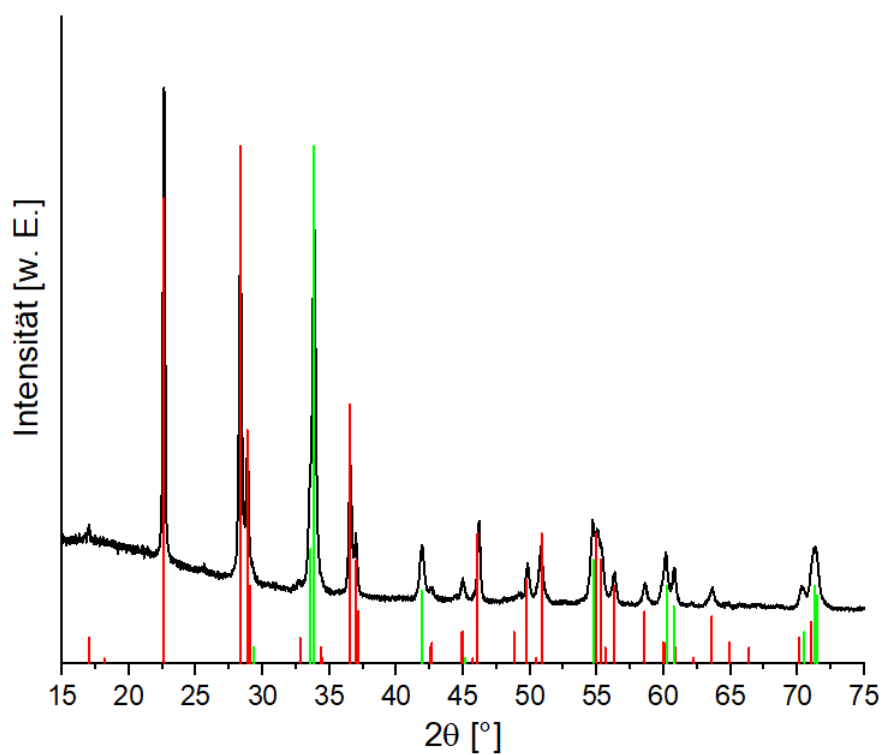


Abb. A43: Pulverdiffraktogramm des Rückstandes nach der TG bis 800 °C der Pd-Verbindung (schwarz) im Vergleich zur Nb_2O_5 (rot) und PdO (grün).

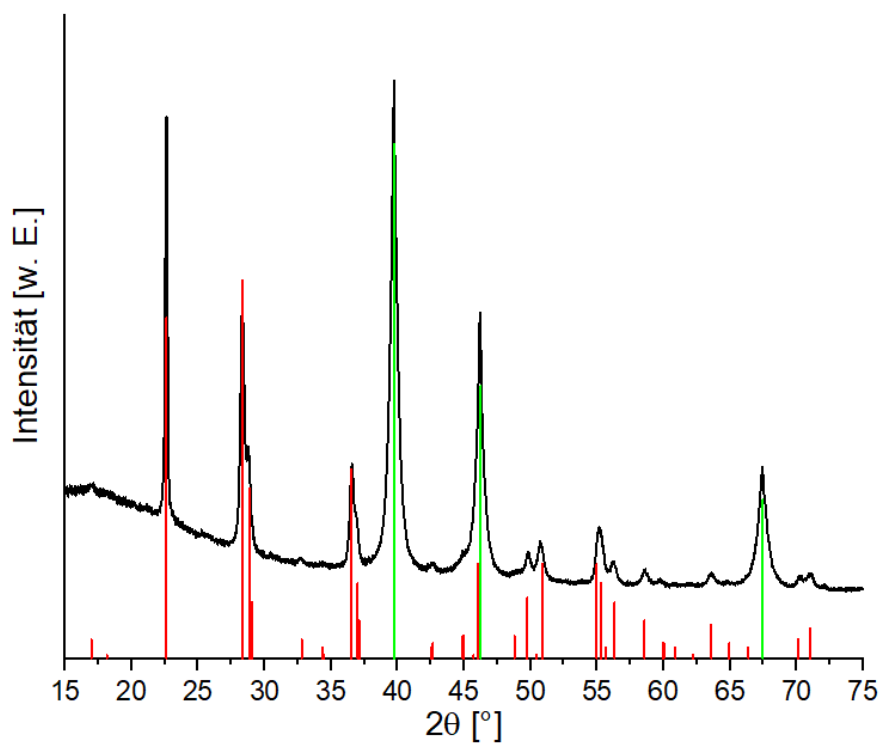


Abb. A44: Pulverdiffraktogramm des Rückstandes nach der TG bis 800 °C der Pt-Verbindung (schwarz) im Vergleich zur Nb_2O_5 (rot) und Pt (grün).

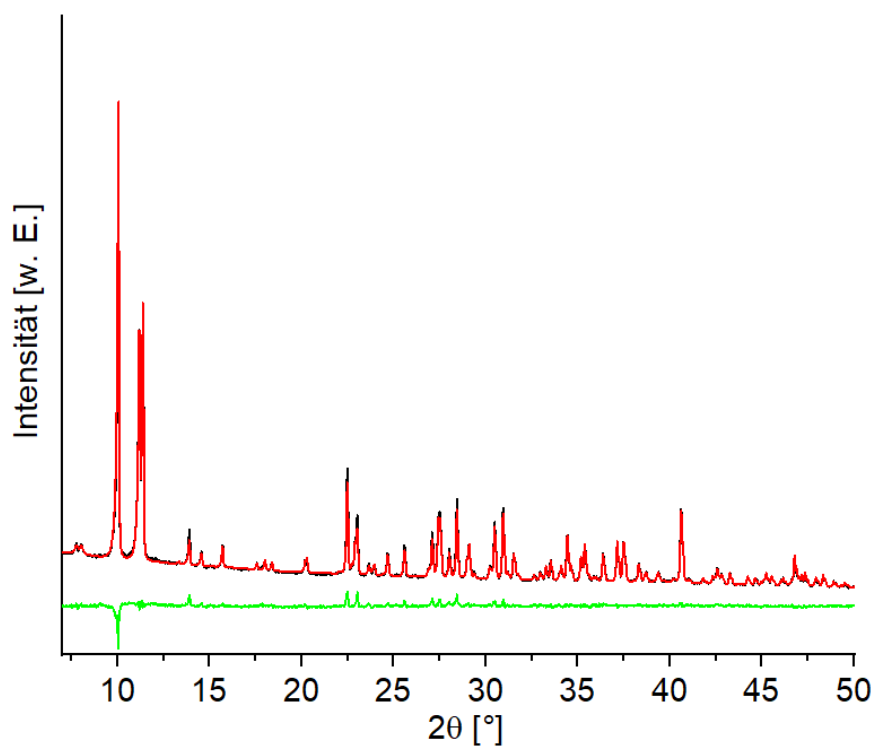


Abb. A45: Pulverdiffraktogramm des Rückstandes der Pd-Verbindung nach der Katalyse-Messung (schwarz) mit einem Rietveld-Fit (rot) und Differenz-Kurve (grün). Die Probe besteht fast ausschließlich aus $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$, mit Spuren von elementarem Pd und der Ausgangsverbindung.

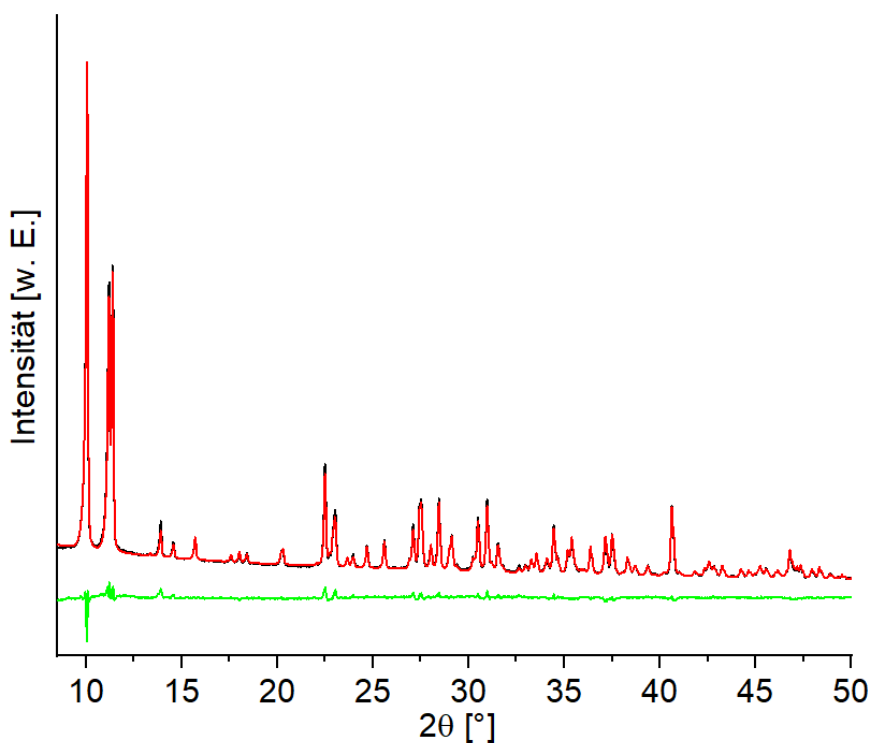


Abb. A46: Pulverdiffraktogramm des Rückstandes der Pt-Verbindung nach der Katalyse-Messung (schwarz) mit einem Rietveld-Fit (rot) und Differenz-Kurve (grün). Die Probe besteht ausschließlich aus $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$.

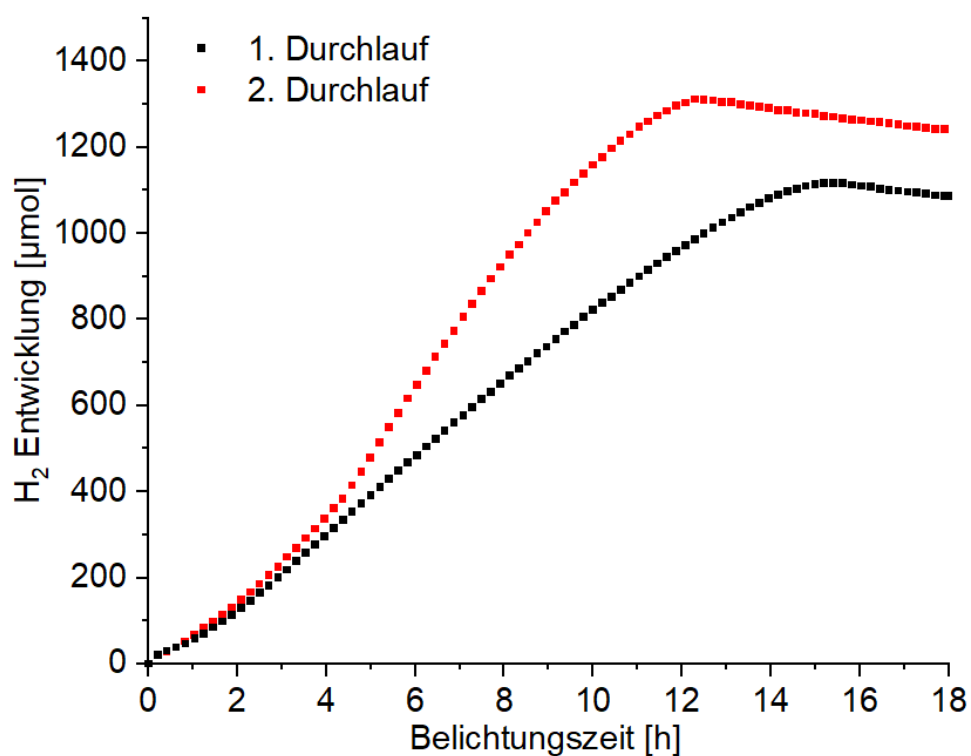


Abb. A47: Wasserstoff-Entwicklung im ersten (schwarz) und zweiten (rot) Katalyse-Durchlauf der Pd-Verbindung.

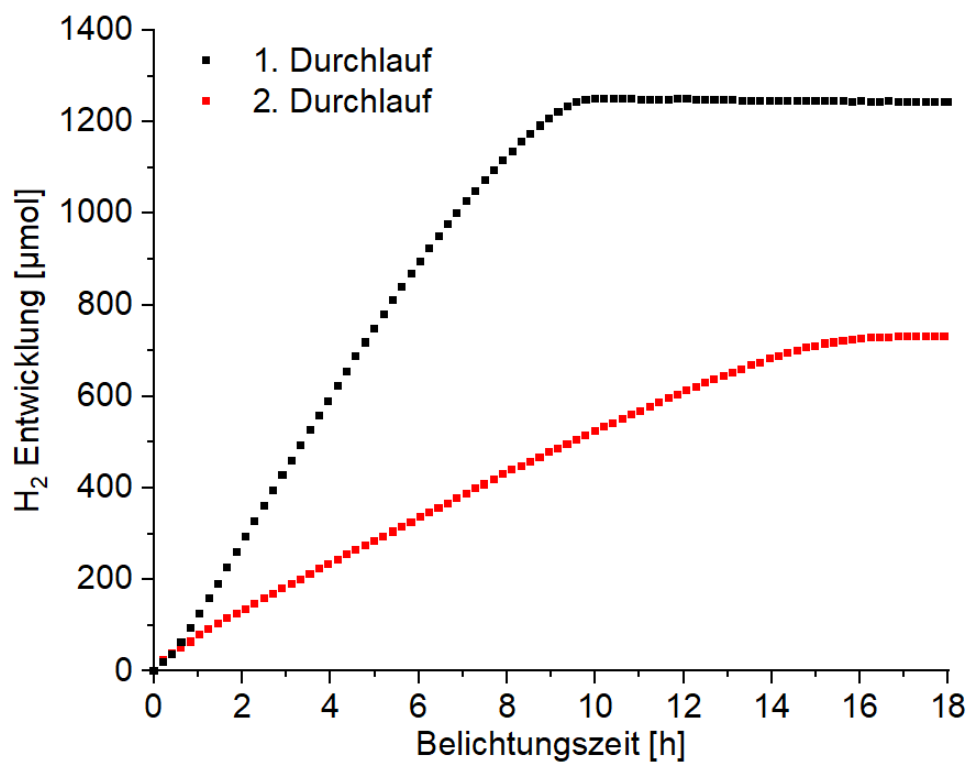


Abb. A48: Wasserstoff-Entwicklung im ersten (schwarz) und zweiten (rot) Katalyse-Durchlauf der Pt-Verbindung.

6.3 Lebenslauf

M.Sc. Philipp Ralph Müscher-Polzin, geb. Polzin

Persönliche Daten

Geburtstag / -ort: 13.03.1992 / Kiel
Anschrift: Saarbrückenstr. 20
24114 Kiel

Studium und Schule

Seit 01.2017	Promotionsstudium Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel im Arbeitskreis von Prof. Dr. Wolfgang Bensch mit dem Titel: „Modifizierung von Polyoxoniobaten durch Integration von Übergangsmetallkomplexen: Raumtemperatursynthesen und Charakterisierung der Reaktionsprodukte“.
2015 – 2016	1-Fach Master Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel im Arbeitskreis von Prof. Dr. Wolfgang Bensch mit dem Titel: „Chemische Modifizierung von Polyoxovanadaten“.
2011 – 2015	1-Fach Bachelor Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel im Arbeitskreis von Prof. Dr. Wolfgang Bensch mit dem Titel: „Chemische Modifizierung von Polyoxovanadaten“.
2002 – 2011	Abitur an der Heinrich-Heine-Schule Heikendorf

Zusätzliche Forschungsaktivitäten

02.2017	Teilnahme an der MATRAC 2 Winter School 2017
08.2016	Stipendium für die RACIRI Summer School 2016 – Convergent Sciences and Technology for Society, Russia.
06.2014 – 10.2014	DAAD 2014 RISE worldwide Stipendium am Chitose Institute of Science and Technology, Japan bei Prof. Dr. Yuji Hirai über das Projekt Biomimetalization in Microscopic Scaffolds.
07.2013 – 09.2013	DAAD 2013 RISE worldwide Stipendium am Chitose Institute of Science and Technology, Japan bei Prof. Dr. Olaf Karthaus über das Projekt Preparation of Phase-Separated Polymer.

Lehraktivitäten

Seit 10.2016	Betreuung von Laborkursen für Studenten Bachelor of Science im Bereich Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel als wissenschaftlicher Mitarbeiter
--------------	---

- 10.2014 – 09.2016 Betreuung von Laborkursen für Studenten Bachelor of Science im Bereich Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel als wissenschaftliche Hilfskraft
- 03.2015 – 09.2015 Betreuung von Laborkursen für Gymnasialschüler am GEOMAR – Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel als wissenschaftliche Hilfskraft

6.4 Danksagung

Zunächst möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Wolfgang Bensch danken, dass ich in den letzten Jahren in seiner Arbeitsgruppe an diesem spannenden Thema arbeiten durfte. Besonders möchte ich mich bei Ihnen bedanken, dass Sie immer versucht haben das Beste aus mir herauszuholen, auch wenn dies manchmal nicht einfach war, Sie aber nie aufgehört haben mich zu unterstützen und zu fordern.

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Christian Näther bedanken für die Lösung und Verfeinerung von so vielen Einkristallstrukturen, von denen einige sicherlich viele Nerven gekostet haben, vor allem wenn die Liganden wieder fehlgeordnet, die Elektronendichten verschmiert oder einige Ionen einfach nicht zu finden waren.

Inke Jeß möchte ich danken für die Messung von unzähligen Kristallen, die sie aus den schlimmsten Mutterlaugen herausgefischt hat und egal wie verwachsen die Kristalle ausgesehen haben, sie es trotzdem versucht hat einen vernünftigen zu finden. Bei Stephanie Pehlke, Jaqueline Pick und Tobias Engesser möchte ich mich für die vielen, vielen Messungen bedanken, vor allem wenn ich mal wieder mit einer frischen Probe sofort eine Messung brauchte. Melina Ottenberg möchte ich für die AAS Messungen, die netten Gespräche und gute Kooperation im Praktikum danken.

Bei Dr. Nicole Pienack möchte ich mich besonders für die Unterstützung in den vergangenen Jahren bedanken. Egal mit was für einem Problem ich zu dir kam, du hattest die passende Lösung und immer etwas zu Naschen. Außerdem hast du mir so vieles über die Instandhaltung des Diffraktometers gezeigt und ich möchte mich für dein Vertrauen bedanken, dass du mich mit ins „Stadi-Team“ aufgenommen hast.

Auch möchte ich mich bei Lena Kunz bedanken für deine herzliche Art und die vielen lieben und aufmunternden Worte und Umarmungen. Wir lassen uns nicht unterkriegen!

Für die letzten vier Jahre habe ich im selben Büro gearbeitet und durfte es mit einer unglaublich tollen Gruppe von Leuten teilen. Ich bin sehr dankbar, dass ich ein Teil der „Solvos“ sein konnte. Wir haben als Team super zusammengearbeitet und uns unglaublich gut unterstützt. Ich möchte Michael danken, der mich für die Bachelorarbeit zu sich holte, wodurch ich zum „Solvo“ wurde. Carolin und Jessica danke ich für die vielen Tipps und Ratschläge. Henning und Maren möchte ich für die immer passenden Antworten auf Fragen zur Synthese danken. Joanna danke ich, dass sie mir so vieles im Bereich der PONbs gezeigt hat und ich das Thema von ihr übernehmen konnte. Besonderen Dank gilt aber Felix, Lisa, Assma und Dana! Es war eine unglaublich schöne Zeit und wir haben gemeinsam so viele Hindernisse und Schwierigkeiten überwunden. Felix hat die Stimmung im Büro mir seiner „Sunny-Boy“-Art immer erhellt und Lisa hat auf jede Frage eine Antwort

gefunden. Mit Assma und Dana gab es immer etwas zu reden und das gegenseitige Mut zuzusprechen war unerlässlich. Vielen Dank, Leute!

Ich möchte mich natürlich auch beim gesamten Arbeitskreis bedanken für die super Arbeitsatmosphäre, die tollen Gespräche, leckere Kuchen, Hilfe und Unterstützung bei Messungen und so vielem mehr. Vielen Dank an Anna, Julian, Tine, Philipp, Huayna, Michael, Sebastian, Jonas, Svenja, Felix! Durch so ein tolles Umfeld ist die Doktorarbeit überhaupt erst schaffbar gewesen, vielen Dank!

Besonderen Dank möchte ich aber Sebastian und Dana aussprechen. Ihr seid für mich zu wahren Freunden geworden! Nicht nur im fachlichen Bereich habt ihr mich immer unterstützt und so viele Ideen mit mir entwickelt und besprochen, sondern auch im privaten habe ich euch sehr lieb gewonnen. Die Weinabende, Trainingseinheiten im Fitness Studio und Geschichten über Hunde und Bastelarbeiten waren eine willkommene Ablenkung zum Stress der Doktorarbeit. Aber vor allem auch der emotionale Rückhalt, den ich von euch erfahren durfte, hat mir sehr geholfen. Vielen Dank!

Ich möchte auch meinen Bachelorstudenten und Praktikanten Patrik, Yannic, Kira, Melina, Rim und Christian für ihre Hilfe im Labor danken.

Den Mitarbeitern des gesamten Instituts möchte ich danken für die vielen, netten Kontakte, die sich im Laufe der Jahre entwickelt haben und die Unterstützung, die ich in Form von netten Gesprächen und guten Ideen erhalten habe.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Freunden bedanken, die mich über all die Jahre begleitet haben. Einige von ihnen habe ich im 1. Semester des Studiums kennengelernt und das Band, das dort aus Verzweiflung und Freude während des Praktikums geschmiedet wurde bleibt bestehen. Danke an Daniel, Cosima, Alexander, Aleksej, Mana, Michi und Franzi für die tolle Zeit. Aus diesen Freundschaften haben sich weitere Freundschaften entwickelt und ich möchte keine einzige von ihnen missen. Die gemeinsamen Spiele- und Filmabende, Geburtstags-, Weihnachts- und Silvesterfeiern, Mahjong-Runde, Japanisch Stunden, Curry Abende und sonstige Ausflüge und Unternehmungen werde ich immer in Erinnerung behalten. Danke an Sarah, Kim, Hendrik, Anne, Ragna, Chris, Kati, Robert, Julian, Janice, Lina, Tobi, Cedric, Angelika, Yukari, Gabi, Miri und Yuya. Ich kann mich wirklich glücklich schätzen, so tolle Freunde gefunden zu haben!

Auch möchte ich meiner Familie (meiner Mama Sonny und Schwester Charline, aber auch Oma Edda und Opa Schnuf) und meiner Schwieger-Familie danken, für den Rückhalt, den ich durch euch erfahren durfte. Danke für die Unterstützung, Motivation und Aufmunterung, die ich so manches Mal nötig hatte.

Zum Schluss möchte ich aber der wichtigsten Person in meinem Leben danken, meinem geliebten Ehemann Daniel. Ohne dich wäre ich niemals auch nur ansatzweise so weit gekommen. Du bist mein bester Freund und meine bessere Hälfte. Du unterstützt mich Tag ein, Tag aus und kümmerst dich liebevoll um mich. Ein größeres Glück konnte mir nicht wiederfahren, als dich zu treffen. Danke!

7 Literaturverzeichnis

- [1] D.-L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1780–1803.
- [2] W. G. Klemperer, T. A. Marquart, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 51–53.
- [3] K. Y. Monakhov, W. Bensch, P. Kögerler, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8443–8483.
- [4] M. Nyman, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8049–8058.
- [5] M. Ammam, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 6291–6312.
- [6] J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M. Pope, *Polyoxometalate Molecular Science*, 1st ed., Springer-Science+Business Media, B. V., Tenerife, Spain **2001**.
- [7] N. I. Gumerova, A. Rempel, *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 4893.
- [8] D.-L. Long, E. Burkholder, L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 105–121.
- [9] P. Coppens, Y. Chen, E. Trzop, *Chemical reviews* **2014**, *114*, 9645–9661.
- [10] Z. Wang, L.-M. Zheng, M. Jagodič, Z. Jagličić, H.-F. Su, J.-X. Zhuang, X.-P. Wang, C.-H. Tung, Di Sun, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 3004–3011.
- [11] T. Xu, X. Hou, Y. Wang, J. Zhang, J. Zhang, B. Liu, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 10185–10188.
- [12] M. Pley, M. S. Wickleder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4168–4170.
- [13] P. Yang, H. Li, T. Ma, F. Haso, T. Liu, L. Fan, Z. Lin, C. Hu, U. Kortz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 2466–2473.
- [14] N. V. Izarova, M. T. Pope, U. Kortz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9492–9510.
- [15] J. Dopta, L. K. Mahnke, W. Bensch, *CrystEngComm* **2020**, *22*, 3254–3268.
- [16] Y. Hayashi, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2270–2280.
- [17] W. H. Nelson, R. S. Tobias, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 985–992.
- [18] C. A. Ohlin, E. M. Villa, W. H. Casey, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1391–1392.
- [19] L. Shen, H.-C. Li, Y.-N. Chi, C.-W. Hu, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 992–994.
- [20] J. Dopta, D.-C. Krause, C. Näther, W. Bensch, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 4130–4139.
- [21] M. Nyman, L. J. Criscenti, F. Bonhomme, M. A. Rodriguez, R. T. Cygan, *Journal of Solid State Chemistry* **2003**, *176*, 111–119.
- [22] C. A. Ohlin, E. M. Villa, J. C. Fettingner, W. H. Casey, *Dalton Trans.* **2009**, 2677–2678.
- [23] J. Dopta, S. Grzanna, C. Näther, W. Bensch, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 15103–15113.
- [24] J.-H. Son, C. A. Ohlin, R. L. Johnson, P. Yu, W. H. Casey, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5191–5197.
- [25] M. Nyman, F. Bonhomme, T. M. Alam, M. A. Rodriguez, B. R. Cherry, J. L. Krumhansl, T. M. Nenoff, A. M. Sattler, *Science* **2002**, *297*, 996–998.
- [26] F. Bonhomme, J. P. Larentzos, T. M. Alam, E. J. Maginn, M. Nyman, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1774–1785.
- [27] J.-Y. Niu, G. Chen, J.-W. Zhao, P.-T. Ma, S.-Z. Li, J.-P. Wang, M.-X. Li, Y. Bai, B.-S. Ji, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7082–7086.
- [28] P. Huang, E.-L. Zhou, X.-L. Wang, C.-Y. Sun, H.-N. Wang, Y. Xing, K.-Z. Shao, Z.-M. Su, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 9582–9585.
- [29] P. A. Abramov, A. T. Davletgildeeva, M. N. Sokolov, *J. Clust. Sci.* **2017**, *28*, 735–744.
- [30] X. Zhang, S.-X. Liu, S.-J. Li, Y.-H. Gao, X.-N. Wang, Q. Tang, Y.-W. Liu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 1706–1712.
- [31] J.-Q. Shen, S. Yao, Z.-M. Zhang, H.-H. Wu, T.-Z. Zhang, E.-B. Wang, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 5812–5817.
- [32] Y. Hou, M. Nyman, M. A. Rodriguez, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12722–12725.
- [33] Y. Hou, T. M. Alam, M. A. Rodriguez, M. Nyman, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6004–6006.
- [34] M. Maekawa, Y. Ozawa, A. Yagasaki, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9608–9609.
- [35] M. Matsumoto, Y. Ozawa, A. Yagasaki, *Polyhedron* **2010**, *29*, 2196–2201.

- [36] R. Tsunashima, D.-L. Long, H. N. Miras, D. Gabb, C. P. Pradeep, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 117–120.
- [37] Z. Liang, K. Wang, D. Zhang, P. Ma, J. Niu, J. Wang, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1368–1371.
- [38] L. Jin, Z.-K. Zhu, Y.-L. Wu, Y.-J. Qi, X.-X. Li, S.-T. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16288–16292.
- [39] Y.-L. Wu, X.-X. Li, Y.-J. Qi, H. Yu, L. Jin, S.-T. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8572–8576.
- [40] J. Niu, X. Fu, J. Zhao, S. Li, P. Ma, J. Wang, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 3110–3119.
- [41] S. Chen, P. Ma, H. Luo, Y. Wang, J. Niu, J. Wang, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3709–3712.
- [42] Y. Zhang, J.-Q. Shen, L.-H. Zheng, Z.-M. Zhang, Y.-X. Li, E.-B. Wang, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 110–116.
- [43] W. Guo, H. Lv, K. P. Sullivan, W. O. Gordon, A. Balboa, G. W. Wagner, D. G. Musaev, J. Bacsá, C. L. Hill, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7403–7407.
- [44] X. Li, J. Dong, H. Liu, X. Sun, Y. Chi, C. Hu, *J. Hazard. Mater.* **2018**, *344*, 994–999.
- [45] M. Nyman, C. R. Powers, F. Bonhomme, T. M. Alam, E. J. Maginn, D. T. Hobbs, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2513–2521.
- [46] S. Hayashi, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 16239–16242.
- [47] N. Li, Y. Liu, Y. Lu, D. He, S. Liu, X. Wang, Y. Li, S. Liu, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 2220–2224.
- [48] J. Hu, Y. Xu, D. Zhang, B. Chen, Z. Lin, C. Hu, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 10844–10847.
- [49] Z. Liang, J. Sun, D. Zhang, P. Ma, C. Zhang, J. Niu, J. Wang, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 10119–10122.
- [50] Q. Lan, Z.-M. Zhang, Y.-G. Li, E.-B. Wang, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 44198–44203.
- [51] J. Niu, F. Li, J. Zhao, P. Ma, D. Zhang, B. Bassil, U. Kortz, J. Wang, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9852–9857.
- [52] H. Wang, Z. Liang, Q. Liu, D. Zhang, J. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *61*, 157–159.
- [53] U. Schubert, *Comprehensive Coordination Chemistry II* **2003**, 629–656.
- [54] K. Hegetschweiler, R. C. Finn, R. S. Rarig Jr, J. Sander, S. Steinhauser, M. Wörle, J. Zubietta, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 39–47.
- [55] H. Rose, *Pogg. Ann.* **1861**, 105–134.
- [56] M. H. Bedford, *J. Am. Chem. Soc.* **1905**, *27*, 1216–1221.
- [57] I. Lindqvist, *Ark. Kemi* **1953**, *5*, 247–250.
- [58] M. Nyman, T. M. Alam, F. Bonhomme, M. A. Rodriguez, C. S. Frazer, M. E. Welk, *J. Clust. Sci.* **2006**, *17*, 197–219.
- [59] J. R. Black, M. Nyman, W. H. Casey, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14712–14720.
- [60] G. Wang, P. Ma, F. Li, J. Wang, *J. Coord. Chem.* **2011**, *64*, 2718–2726.
- [61] M. Nyman, T. M. Anderson, P. P. Provencio, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1036–1040.
- [62] Y. Hou, D. B. Fast, R. E. Ruther, J. M. Amador, L. B. Fullmer, S. R. Decker, L. N. Zakharov, M. R. Dolgos, M. Nyman, *J. Solid State Chem.* **2015**, *221*, 418–425.
- [63] T. M. Anderson, S. G. Thoma, F. Bonhomme, M. A. Rodriguez, H. Park, J. B. Parise, T. M. Alam, J. P. Larentzos, M. Nyman, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 719–723.
- [64] A. A. Shmakova, R. R. Shiriyazdanov, A. R. Karimova, N. B. Kompankov, P. A. Abramov, M. N. Sokolov, *J. Clust. Sci.* **2018**, *29*, 1201–1207.
- [65] L. Shen, Y.-Q. Xu, Y.-Z. Gao, F.-Y. Cui, C.-W. Hu, *J. Mol. Struct.* **2009**, *934*, 37–43.
- [66] C. Liu, H. Xu, H. Li, L. Liu, L. Xu, Z. Ye, *Korean J. Chem. Eng.* **2011**, *28*, 1126–1132.
- [67] J. H. Kennedy, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *20*, 53–57.
- [68] A. Goiffon, E. Philippot, M. Maurin, *Rev. Chim. Miner.* **1980**, *17*, 466–476.
- [69] G. Jander, D. Ertel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1960**, *14*, 77–84.

- [70] T. M. Alam, M. Nyman, B. R. Cherry, J. M. Segall, L. E. Lybarger, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5610–5620.
- [71] T. M. Anderson, M. A. Rodriguez, F. Bonhomme, J. N. Bixler, T. M. Alam, M. Nyman, *Dalton Trans.* **2007**, 4517–4522.
- [72] T. Ozeki, T. Yamase, H. Naruke, Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 3249–3253.
- [73] Y. Yuan, F. Li, X. Fu, P.-T. Ma, *Huaxue Yanjiu* **2011**, *22*, 19–24.
- [74] P. A. Abramov, M. N. Sokolov, *J. Struct. Chem.* **2017**, *58*, 1411–1417.
- [75] C. A. Ohlin, E. M. Villa, J. C. Fetting, W. H. Casey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8251–8254.
- [76] L. B. Fullmer, R. H. Mansergh, L. N. Zakharov, D. A. Keszler, M. Nyman, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 3885–3892.
- [77] M. Filowitz, R. K. C. Ho, W. G. Klemperer, W. Shum, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 93–103.
- [78] Santos, I. C. M. S, L. H. Loureiro, M. F. P. Silva, A. M. V. Cavaleiro, *Polyhedron* **2002**, *21*, 2009–2015.
- [79] M. Segado, M. Nyman, C. Bo, *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123*, 10505–10513.
- [80] G. Chen, P. Ma, J. Wang, J. Niu, *J. Coord. Chem.* **2010**, *63*, 3753–3763.
- [81] R. P. Bontchev, E. L. Venturini, M. Nyman, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4483–4491.
- [82] G. Chen, C. Wang, P. Ma, J. Wang, J. Niu, *J. Clust. Sci.* **2010**, *21*, 121–131.
- [83] A. V. Besserguenev, M. H. Dickman, M. T. Pope, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2582–2586.
- [84] C. M. Flynn, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 178–180.
- [85] D. Laurencin, R. Thouvenot, K. Boubekeur, A. Proust, *Dalton Trans.* **2007**, 1334–1345.
- [86] M. F. P. Silva, A. M. V. Cavaleiro, J. D. P. D. Jesus, *J. Coord. Chem.* **2000**, *50*, 145–151.
- [87] Z. Yang, J. Shang, Y. He, Y. Qiao, P. Ma, J. Niu, J. Wang, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 1967–1972.
- [88] P. A. Abramov, C. Vicent, N. B. Kompankov, A. L. Gushchin, M. N. Sokolov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 154–160.
- [89] P. A. Abramov, T. P. Zemerova, M. N. Sokolov, *J. Clust. Sci.* **2017**, *28*, 725–734.
- [90] P. A. Abramov, C. Vicent, N. B. Kompankov, J. A. Laricheva, M. N. Sokolov, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 20240–20246.
- [91] P. A. Abramov, M. N. Sokolov, A. V. Virovets, S. Floquet, M. Haouas, F. Taulelle, E. Cadot, C. Vicent, V. P. Fedin, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2234–2239.
- [92] J.-P. Wang, H.-Y. Niu, J.-Y. Niu, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 63–65.
- [93] C. M. Flynn, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 335–344.
- [94] C. M. Flynn, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 332–334.
- [95] P. T. Ma, G. Chen, G. Wang, J. P. Wang, *Russ. J. Coord. Chem.* **2011**, *37*, 772–775.
- [96] P. A. Abramov, C. Vicent, N. B. Kompankov, A. L. Gushchin, M. N. Sokolov, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4021–4023.
- [97] P. A. Abramov, M. M. Akhmetova, T. E. Romanova, A. S. Bogomyakov, M. V. Fedin, M. N. Sokolov, *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *473*, 268–274.
- [98] Z. Liang, D. Zhang, Q. Liu, P. Ma, J. Niu, J. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *54*, 19–20.
- [99] S. Zhao, Z. Liang, L. Song, P. Ma, D. Zhang, J. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* **2016**, *73*, 187–189.
- [100] G.-L. Guo, Y.-Q. Xu, C.-W. Hu, *J. Coord. Chem.* **2010**, *63*, 3137–3145.
- [101] P. Ma, G. Wang, G. Chen, J. Wang, J. Niu, *J. Mol. Struct.* **2011**, *997*, 126–130.
- [102] J. Wang, C. Yu, P. Ma, J. Niu, *J. Coord. Chem.* **2009**, *14*, 2299–2306.
- [103] Z. Liang, D. Zhang, P. Ma, J. Niu, J. Wang, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8380–8383.
- [104] T. Ozeki, T. Yamase, H. Naruke, Y. Sasaki, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 409–410.
- [105] H. Naruke, T. Yamase, *J. Alloys Compd.* **1997**, *255*, 183–189.

- [106] H. Naruke, T. Yamase, *Acta Cryst. C* **1996**, *52*, 2655–2660.
- [107] L. Jin, X.-X. Li, Y.-J. Qi, P.-P. Niu, S.-T. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13793–13797.
- [108] M. B. Andrade, D. Atencio, L. A. D. Menezes Filho, J. Spratt, *Mineral. Mag.* **2018**, *82*, 111–120.
- [109] H. Friis, A. O. Larsen, A. R. Kampf, R. J. Evans, R. S. Selbekk, A. A. Sánchez, J. Kihle, *Eur. J. Mineral.* **2014**, *26*, 567–576.
- [110] H. Friis, M. T. Weller, A. R. Kampf, *Mineral. Mag.* **2017**, *81*, 543–554.
- [111] N. P. Martin, E. Petrus, M. Segado, A. Arteaga, L. N. Zakharov, C. Bo, M. Nyman, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 10580–10584.
- [112] E. M. Villa, C. A. Ohlin, E. Balogh, T. M. Anderson, M. D. Nyman, W. H. Casey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4844–4846.
- [113] Z.-L. Wang, H.-Q. Tan, W.-L. Chen, Y.-G. Li, E.-B. Wang, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9882–9884.
- [114] J. Niu, P. Ma, H. Niu, J. Li, J. Zhao, Y. Song, J. Wang, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8739–8748.
- [115] R. P. Bontchev, M. Nyman, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6822–6824.
- [116] Z.-K. Zhu, Y.-Y. Lin, H. Yu, X.-X. Li, S.-T. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16864–16868.
- [117] N. Li, G. Wei, M. Cheng, X. Pang, K. Wang, G. Wang, D. Zhang, *Inorg. Chim. Acta* **2020**, *508*, 119646.
- [118] J.-P. Wang, H.-Y. Niu, J.-Y. Niu, *J. Chem. Sci.* **2008**, *120*, 309–313.
- [119] P. Huang, C. Qin, Z.-M. Su, Y. Xing, X.-L. Wang, K.-Z. Shao, Y.-Q. Lan, E.-B. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14004–14010.
- [120] J. Zhang, R.-D. Lai, Y.-L. Wu, Z.-K. Zhu, Y.-Q. Sun, Q.-X. Zeng, X.-X. Li, S.-T. Zheng, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 1574–1579.
- [121] Z.-W. Guo, Y. Chen, D. Zhao, Y.-L. Wu, L.-D. Lin, S.-T. Zheng, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 4055–4058.
- [122] L. Li, K. Dong, P. Ma, C. Zhang, J. Niu, J. Wang, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 16957–16960.
- [123] H. Tan, W. Chen, D. Liu, Y. Li, E. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 1354–1356.
- [124] J. Dopta, A.-L. Hansen, N. Pienack, L. K. Mahnke, H. Reinsch, M. Etter, C. Näther, W. Bensch, *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 5743–5750.
- [125] I. Pérez-Toro, A. Domínguez-Martín, D. Choquesillo-Lazarte, E. Vilchez-Rodríguez, J. M. González-Pérez, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, *J. Inorg. Biochem.* **2015**, *148*, 84–92.
- [126] K. Mochizuki, T. Kondo, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6241–6243.
- [127] X. Liang, M. Weishäupl, J. A. Parkinson, S. Parsons, P. A. McGregor, P. J. Sadler, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4709–4717.
- [128] N. W. Alcock, E. H. Curson, N. Herron, P. Moore, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1987–1993.
- [129] B. Bosnich, C. K. Poon, M. L. Tobe, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1102–1108.
- [130] S. Mossin, H. O. Sørensen, H. Weihe, J. Glerup, I. Sørtofte, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1096–1106.
- [131] P.-K. Chan, C.-K. Poon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 858–862.
- [132] T. M. Hunter, S. J. Paisey, H.-s. Park, L. Cleghorn, A. Parkin, S. Parsons, P. J. Sadler, *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 713–719.
- [133] D. Waknine, M. J. Heeg, J. F. Endicott, L. A. Ochrymowycz, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3691–3700.
- [134] E. Kimura, Y. Kurogi, T. Koike, M. Shionoya, Y. Iitaka, *J. Coord. Chem.* **2006**, *28*, 33–49.

- [135] R. Trismitro, H. N. Po, *J. Coord. Chem.* **2006**, 17, 1–14.
- [136] Luigi Fabbrizzi, *Macrocyclic and Supramolecular Chemistry* **2016**, 165–199.
- [137] P. A. Abramov, A. T. Davletgildeeva, N. K. Moroz, N. B. Kompankov, B. Santiago-Schübel, M. N. Sokolov, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 12807–12814.
- [138] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Cryst. B* **1985**, 41, 244–247.
- [139] I. D. Brown, R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **1973**, 29, 266–282.
- [140] M. O'Keeffe, N. E. Brese, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3226–3229.
- [141] L. Fabbrizzi, A. M. M. Lanfredi, P. Pallavicini, A. Perotti, A. Taglietti, F. Ugozzoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 3263–3269.
- [142] B. Bosnich, M. L. Tobe, G. A. Webb, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1109–1112.
- [143] J. Niu, G. Wang, J. Zhao, Y. Sui, P. Ma, J. Wang, *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 1253–1261.
- [144] J. Cumby, J. P. Atfield, *Nat. Commun.* **2017**, 8, 5575.
- [145] L. Infantes, S. Motherwell, *CrystEngComm* **2002**, 4, 454–461.
- [146] L. Infantes, J. Chisholm, S. Motherwell, *CrystEngComm* **2003**, 5, 480–486.
- [147] L. Infantes, L. Fábán, W. D. S. Motherwell, *CrystEngComm* **2007**, 9, 65–71.
- [148] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339–341.
- [149] olex², *OlexSys Ltd.* **2004**.
- [150] A. Benkada, H. Reinsch, M. Poschmann, J. Krahmer, N. Pienack, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 2354–2362.
- [151] A. Benkada, M. Poschmann, C. Näther, W. Bensch, *Z. anorg. allg. Chem.* **2019**, 645, 433–439.
- [152] R. Mattes, H. Bierbüsse, J. Fuchs, *Z. anorg. allg. Chem.* **1971**, 385, 230–242.
- [153] M. Hesse, H. Meier, B. Zehe, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7th ed., Thieme, Stuttgart **2005**.
- [154] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3rd ed., Wiley, Chichester, England **2001**.
- [155] P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.* **1948**, 38, 448–457.
- [156] G. Kortüm, W. Braun, G. Herzog, *Angew. Chem. internat. Edit.* **1963**, 2, 333–341.
- [157] S. L. Reddy, T. Endo, G. S. Reddy, *Electronic (Absorption) Spectra of 3d Transition Metal Complexes*, IntechOpen, Muhammad Akhyar Farrukh **2012**.
- [158] S. P. Roe, J. O. Hill, R. J. Magee, *Monatsh. Chem.* **1991**, 122, 467–478.
- [159] M. Boiocchi, L. Fabbrizzi, F. Foti, M. Vazquez, *Dalton Trans.* **2004**, 2616–2620.
- [160] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **1976**, 32, 751–767.
- [161] S. Chandrasekhar, W. L. Waltz, L. Prasad, J. W. Quail, *Can. J. Chem.* **1997**, 75, 1363–1374.
- [162] M. Yamashita, H. Ito, K. Toriumi, T. Ito, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1566–1568.
- [163] X. Liang, J. A. Parkinson, M. Weishäupl, R. O. Gould, S. J. Paisey, H.-s. Park, T. M. Hunter, C. A. Blindauer, S. Parsons, P. J. Sadler, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9105–9112.
- [164] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Cryst. A* **1990**, 46, 194–201.
- [165] J. R. Durig, B. R. Mitchell, D. W. Sink, J. N. Willis Jr., A. S. Wilson, *Spectrochim. Acta, Part A* **1967**, 23, 1121–1135.
- [166] A. Szady - Chelmienicka, A. Rzechowska, A. Markowska - Szczupak, W. Schilf, Z. Rozwadowski, *Appl. Organometal. Chem.* **2020**, 34, 37.
- [167] T. V. Mitkina, D. Y. Naumov, O. A. Gerasko, V. P. Fedin, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 4387–4391.
- [168] H. E. Swanson, E. Tatge, *Natl. Bur. Stand. (US)* **1953**, Circ. 539, 31–32.
- [169] J. Welton-Holzer, G. McCarthy, *North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid* **1989**.

- [170] J. L. Waring, R. S. Roth, H. S. Parker, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A* **1973**, 77, 705–711.